

Technische Elektrochemie.

Von

Dr. Jean Billiter

a o Professor an der Universität Wien.

IV. Band.

Elektrische Oefen

Mit 192 Abbildungen im Text.



Halle (Saale).

Verlag von Wilhelm Knapp.

1928.

Copyright by Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Vorwort.

Mit der Beschreibung der elektrothermischen Prozesse in diesem Bande schließe ich mein Werk über technische Elektrochemie ab. Es wird vielleicht befremden, daß ich die Beschreibung metallurgischer Prozesse (Elektrostahl, Silizium, Zink u. s. f.), welche im großen Maßstabe in elektrischen Öfen durchgeführt werden, hier nicht aufgenommen habe. Ich konnte mir diese Beschränkung auferlegen, weil es sich bei den ausgeschiedenen Gegenständen um Spezialzweige handelt, welche, wie ich erfahre, gegenwärtig von mehreren versierten Fachleuten literarisch bearbeitet werden.

Der Vollständigkeit zuliebe habe ich im vorliegenden Bande, wie in den vorangegangenen, auch Prozesse (vor allem CS_2 - und P-Erzeugung) und Einzelheiten besprechen müssen, welche ich nicht alle aus eigener Anschauung oder zumindest von gründlicher experimenteller Untersuchung her kenne. Es handelt sich aber hier wie dort doch nur um Ausnahmen. Die technische Elektrochemie umfaßt eben heute schon ein so umfangreiches Gebiet, daß einer allein kaum allen ihren Entwicklungsstadien fortlaufend folgen kann, zumal da viele derselben geheim gehalten werden. Wie lebenskraftig und wichtig sie geworden ist und welche eminente wirtschaftliche Bedeutung sie erlangt hat, wird aus diesem, wie aus den ersten Bänden, jedem wohl deutlich werden.

Wien, Frühjahr 1928.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
A Charakteristik der prägnantesten Ofentypen	5
I Widerstands-Öfen	5
a) mit festem, stabil angeordnetem Heizwiderstand	5
1 Heizwiderstand mit dem Heizgut in Berührung	6
2 Heizwiderstand ohne Kontakt mit dem Heizgut	7
b) Widerstandserhitzung mit direkter Heizung	9
II Lichtbogenöfen	13
a) Ausgesprochene Lichtbogenöfen mit reiner Lichtbogenheizung	13
b) Öfen mit kombinierter Lichtbogen- und direkter Widerstandsheizung .	15
i. Die Elektroden sind außerhalb des Schmelzgutes angeordnet .	15
III. Induktionsofen	16
B Stromgaitungen	17
C Schaltungarten	20
D Die Elektroden, ihre Anordnung, ihre Anschlußweise usw	25
1 Allgemeines	25
2 Elektrodenfassungen	30
3 Die Soderberg-Elektrode	38
E. Materialien für den Ofenbau	43
F Temperaturmessung	45
Kapitel I. Carborundum und Korund	48
A Carborundum	48
1 Allgemeines	48
2 Eigenschaften des SiC	50
3 Der chemische Vorgang im elektrischen Ofen	51
4 Die Rohmateriale	54
5 Bau und Betrieb des Ofens	57
6 Ofenleistung und Theorie des Ofens	70
7 Betriebsspesen	73
8 Das Produkt und seine Verarbeitung	74
B Künstlicher Korund	77
Kapitel II. Künstlicher Graphit	82
1 Bildungsweise	82
a) Graphitarten und amorphe Kohle	83
b) Acheson's künstlicher Graphit	86
2 Bau und Betrieb der Öfen	89
a) Herstellung ungeformten Produktes	89
b) Herstellung von Formkörpern	92
3 Die Produkte und ihre Verwendung	90
4 Andere elektrische Graphitierungsverfahren	101
Kapitel III. Phosphor	104
1 Ofenkonstruktionen	105
2 Eigenschaften und Verwendung des Produktes	113
3 Andere Herstellungarten und Gewinnung von Phosphor-Verbindungen	114

I. Ofenkonstruktion	119
II. Materialverbrauch, Reinigung, Verwendungsarten des Produktes	123
Kapitel V. Kalziumkarbid	127
A. 1. Bildungsweise	127
2. Die Rohmateriale	131
3. Elektrodenmaterial	136
4. Wahl der Stromgattung	137
5. Die Öfen und ihre Betriebsweise	138
a) Diskontinuierlicher Blockbetrieb	142
b) Kontinuierlich arbeitende Öfen ohne Abstich	143
c) Abstichbetrieb in einherdigen Öfen	144
d) Mehrherdige Öfen mit Abstich	147
e) Die Praxis des modernen Karbidbetriebes	161
f) Das Produkt, Kraft und Material Verbrauch	182
B. Verwendungsarten des Karbids und des Azetylen	184
1. Kalziumzyanamid (Kalkstickstoff)	185
a) Bildungsweise	185
b) Darstellung nach Polzenius	188
c) Darstellung nach Frank Carlo	190
d) Kontinuierliche Prozesse	193
e) Das Produkt und seine weitere Verarbeitung	194
a) Herstellung von Ammoniak	198
b) Darstellung von Harnstoff	200
2. Herstellung von Azetylen und seiner Abkommlinge	202
Kapitel VI. Die Oxydation des Luftstickstoffs in der Hochspannungsflamme	208
A. 1. Bildungsweise von Stickoxyd bei elektrischen Entladungen	209
2. Einfluß des Elektrodenmaterials der Stromgattung und der Entladungsform	218
B. Konstruktion der praktisch verwendeten Öfen	225
1. Die ersten Versuche	225
2. Öfen mit ständig abgerissenen und neu gebildeten Bogen	228
a) mit magnetisch verblasenen Bogen	228
a) Birkeland-Eyde Öfen	233
b) Mosenkri Öfen	233
c) Vorschlag Andriessens usw.	240
b) Durch Verblasen des Bogens mit Luftströmen	247
a) Pauling Öfen	247
b) Öfen Wielgolaski's	244
3. Öfen mit ständig brennenden Lichtbögen	245
a) Schonherz Öfen	249
b) Öfen der Nitrum-A-G	251
c) Öfen Wielgolaski's	256
C. Die weitere Verarbeitung der Oflengase	257
1. Chemismus der Oxydation, Absorption usw	257
2. Praktische Ausführungsmethoden	263
a) Arbeitsweise der Norsk Hydro	263
b) Arbeitsweise Pauling's	267
c) Arbeitsweise der Nitrum-A-G	272
Kapitel VII. Aluminiumnitrid	273

	Seite
Kapitel VIII. Die Zyanidverfahren	280
Umwandlung von Zyanamid in Zyanid und die Herstellung von Blausäure und von Zyaniden (bzw. Ammoniak)	280
IX. Nachtrage und Ergänzungen	289
Carborundum und Korund	289
Kalziumkarbid	290
Kalkstickstoff	291
Azetylenverwertung	292
Die Oxydation des Luftstickstoffs	293
Die Zyanidverfahren	294
Autorenverzeichnis	296
Sachverzeichnis	299

Einleitung.

Alle großen, alle bedeutenden Neuerungen und Ereignisse haben ihre Voraussetzung gehabt, aber sie sind doch stets auf einzelne zurückzuführen, welche ihnen Richtung gegeben haben und von denen die Bewegung ausgegangen ist. So ist auch die Einführung der Elektrothermie ursprünglich das Werk weniger gewesen und die Namen, von welchem sie ausging, sind Henri Moissan, Billiter (seines Assistenten), sowie T. L. Willson. Andere sind ihnen gefolgt, unter denen Edward Goodrich Acheson besonders hervorzuheben ist, auf metallurgischem Gebiete Héroult, Kjellin, in der Anwendung auf Gasreaktionen Birkeland, Eyde, die Gebrüder Pauling usw.

Die Schule geht von einzelnen aus, aber ihre Ausgestaltung erfährt sie durch viele und gerade auf technischem Gebiete, auf welchem es auch so sehr auf die Durchbildung des Details ankommt, ist die gesammelte Kleinarbeit der vielen, deren Großteil freilich meist ungenannt bleibt, oft ausschlaggebend und für die praktische Verwirklichung entscheidend.

Mit überstürztem Eifer geht man oft an neue technische Prozesse heran, sucht sie mit ungeduldigem Optimismus ins Werk zu setzen, ohne auch nur hinreichende Versuche durch längere Zeitdauer in angemessenen Dimensionen auszuführen zu haben. Da gibt es unliebsame Überraschungen, Störungen und Nebenerscheinungen, welche die Durchführbarkeit des Prozesses in fabrikatorischem Maße in Frage zu stellen scheinen. Dem ersten Feuereifer folgt dann leicht die Enttäuschung, dem unberechtigten, maßlosen Optimismus ein übertriebener Pessimismus, über welchen nur systematische, zielbewußte und unermüdliche Arbeit hinwegführt. Diesen Werdegang hat z. B. die Karbid-Industrie, wie viele andere durchgemacht und sie ist doch nach einer harten Krise zu einer mächtigen Industrie erblüht. Jede neuartige Arbeitsweise stellt den Techniker vor neue Probleme, die er meist erst im Laufe der Zeit richtig erkennt und einzuschätzen weiß, die Technik und Methodik der neuartigen Heizung, die Arbeitsweise bei hohen Temperaturen mußte erst erlernt und auf vielfache Art erprobt werden, ehe es gelingen konnte, die Öfen richtig zu bauen und zu betreiben.

Die Möglichkeit, höhere Temperaturen zu erzielen als bisher, hat ja den Ausgangspunkt und den Anstoß zur Ausbildung der Elektrothermie gegeben.

Die in der Technik durch Verbrennungsprozesse erreichten höchsten Temperaturen überschreiten bei Prozessen, welche man in größerem Maßstabe ausführt, kaum 1600 Grad, und nur in kleinen Einheiten (z. B. bei der

schmelze von Platin, eines Metalls, dessen Schmelzpunkt bei 1700 Grad liegt) gelingt es, diese Grenze um ein geringes zu überschreiten.

Durch elektrische Erhitzung erreicht man aber leicht Temperaturen von mehr wie 2000, ja, von 3000 Grad, bei Gasreaktionen gar solche von 3500 Grad und darüber.

Dadurch ist es möglich geworden, chemische Prozesse, welche vordem nicht ausgeführt werden konnten, weil sie bei zu hohen Temperaturen vor sich gehen, ja Reaktionen, welche unbekannt geblieben waren, ehe man es verstand genug hohe Temperaturen herzustellen, industriell nutzbar zu machen und dem Wirtschaftsleben neue Materiale, wie Kalziumkarbid und seine wertvollen Derivate, ferner Karborundum, Ferrosilizium usw. zuzuführen, wichtige, früher schwer, industriell aber damals noch gar nicht gewinnbare Produkte, wie Salpetersäure, auf neuem Wege zu erzeugen u. dgl. m.

Damit ist die große Bedeutung der Elektrothermie für die chemische Technologie noch nicht erschöpft. Es zeigte sich nämlich bald, daß man auf elektrothermischem Wege nicht nur Neues schaffen kann, sondern, daß man auch in vielen Fällen das bisher Geübte elektrothermisch auf vorteilhaftere Art ausführen kann wie bisher. Die Möglichkeit, die Energiezufuhr auf einen Punkt starker konzentrieren zu können und höhere Temperaturen erreichen zu können, wie bisher, bildet ja nicht die einzige Besonderheit der Erhitzung auf elektrischem Wege, wenn sie es auch war, welche zuerst ins Auge fiel, sie weist auch sonst viele Unterschiede auf, von welchen sich technisch Nutzen ziehen läßt.

So setzt die Heizung mittels Brennmaterial voraus, daß man dieses in fester, flüssiger, oder in Gasform zuführt, sie ist also mit einem Massentransport verbunden, welcher bei der elektrischen Erhitzung ganz in Fortfall kommt. Man ist also hinsichtlich der Aufstellung elektrothermischer Anlagen nicht mehr an Orte gebunden, an welchen der Bezug von Heizmaterial relativ billig ist, sondern kann die Fabriken überall dort aufstellen, wo elektrische Kraft unter günstigen Bedingungen erhältlich ist, und die Voraussetzungen für eine Fabrikation im übrigen gegeben sind. Die Leichtigkeit, mit welcher sich elektrische Energie fortleiten läßt, erhöht dadurch das örtliche Anwendungsbereich.

Der Fortfall jeder Brennmaterialzufuhr bringt aber auch Vorteile methodischer Art mit sich.

Bei der Heizung mit Brennstoff kann zwar das Brennmaterial im Reaktionsraume selbst verbraucht werden (Heizung mit „kurzer“ Flamme, z. B. im Hochofen), doch gehört dies zu den Ausnahmen, gewöhnlich wird die Heizung von außen vorgenommen und dringt erst durch die Gefäßwände bis an den Ort der Reaktion. Man verschwendet dabei nicht nur viel Wärmeenergie auf die Heizung überflüssigen Materials, sondern nutzt viele Apparate, z. B. die Gefäße, durch hohe Erhitzung ab, welcher man sie wohl oder übel unterwerfen muß, ohne daß dies für den Prozeß selbst notwendig wäre. Diese Abnutzung der Gefäßwände usw. hat oft genug gewisse chemische Prozesse, welche bei höherer, wenn auch nicht allzuhoher Temperatur ausgeführt werden, oder solche, bei welchem das Material der Gefäße chemisch zu rasch angegriffen wird, technisch unausführbar gemacht oder zumindest sehr verteuert.

Die elektrische Heizung wird von innen aus vorgenommen, die Reaktionszone kann fast immer weit genug von den Gefäßwänden gehalten werden, daß diese keiner starken Erhitzung mehr unterworfen werden, die eigentlichen Wände des Reaktionsherdes bildet dann das Beschickungsmaterial selbst. Diese Raumbegrenzung einer Erhitzung, welche ohne stofflichen Umsatz, sondern durch bloße Energieumwandlung erfolgt, weist praktisch viele Vorteile auf. Man kann Reaktionen ausführen, ohne das Produkt durch fremde Beimengungen (die etwa im Brennmaterial, den Heizgasen usw. enthalten sind) zu verunreinigen, ohne befürchten zu müssen, daß es durch Wechselwirkung mit dem Material der Gefäßwände mit Fremdkörpern vermengt wird usw., kann also die Produkte in Reinheits- und Qualitätsgraden herstellen, welche früher unerreichbar waren und die genaue Zusammensetzung des Produktes aus der Zusammensetzung der Beschickung vorausberechnen, ohne daß dem Zufall ein weiter Spielraum gegeben wäre, ohne daß man von der größeren oder geringeren Geschicklichkeit des Personals abhängig wäre usw. Die Verunreinigungen des Produktes durch die Elektroden — dem einzigen Material, welches man einführt — können, seitdem es gelingt, Elektroden bester Qualität zu erzeugen, meist ganz vernachlässigt werden, zudem lassen sich gewisse Prozesse durch elektrische Induktionsheizung, also ganz ohne Elektroden durchführen.

Diese Lokalisierung der Erhitzung, welche die Wandungen vor Zerstörung, das Produkt vor chemischen Einwirkungen schützt usw., ist vor allem aber auch außerordentlich ökonomisch, weil sie die Warmeverluste auf ein Mindestmaß einschränkt, und dies ist in vielen Fällen geradzu entscheidend für die Anwendbarkeit elektrothermischer Methoden. Teurer ist ja die aus elektrischer Energie gewonnene Kalorie fast immer.

Die Umsetzung elektrischer, in kalorisches Energie erfolgt nach dem Jouleschen Gesetz quantitativ u. zw., proportional der Zeit dem Widerstand der Leitung und dem Quadrat der Stromintensität. Es gelten also folgende Gleichungen

$$Q = C \cdot i^2 \cdot w \cdot t = C \cdot e \cdot i \cdot t,$$

wo Q die erzeugte Warmemenge in Grammkalorien, i die Stromstärke in Ampère, w den Widerstand in Ohm, e die Spannung in Volt und t die Zeitdauer in Sekunden ausdrückt. C ist eine Konstante, welche bei Einsetzen der genannten Maßeinheiten den Wert von 0,24 besitzt.

Somit ist das kalorische Äquivalent einer Wattstunde

$$Q = 0,24 \cdot 1 \cdot 3600 = 864 \text{ Grammkalorien.}$$

Daraus berechnet sich das Äquivalent.

einer Pferdekraftstunde (1 PS = 736 Watt)	630	kg/kal
" Kilowattstunde	864	"
eines Pferdekraftjahrs (8760 Stunden)	5 571 360	"
" Kilowattjahres	7 468 440	"

Das Wärmeäquivalent eines Kilowattjahres entspricht also ungefähr dem Wärmeinhalt einer Tonne Kohle. Nun kostet ein Kilowattjahr, je nachdem, ob billigere, oder teuere Wasserkraft zur Verfügung steht, 20 bis 100 Mk.,

Schmelze von Platin, eines Metalls, dessen Schmelzpunkt bei 1700 Grad liegt) gelingt es, diese Grenze um ein geringes zu überschreiten.

Durch elektrische Erhitzung erreicht man aber leicht Temperaturen von mehr wie 2000, ja, von 3000 Grad, bei Gasreaktionen gar solche von 3500 Grad und darüber.

Dadurch ist es möglich geworden, chemische Prozesse, welche vordem nicht ausgeführt werden konnten, weil sie bei zu hohen Temperaturen vor sich gehen, ja Reaktionen, welche unbekannt geblieben waren, ehe man es verstand genügend hohe Temperaturen herzustellen, industriell nutzbar zu machen und dem Wirtschaftsleben neue Materialien, wie Kalziumkarbid und seine wertvollen Derivate, ferner Karborundum, Perrosilizium usw., zuzuführen, wichtige, früher schwer, industriell aber damals noch gar nicht gewinnbare Produkte, wie Salpetersäure, auf neuem Wege zu erzeugen u. dgl. m.

Damit ist die große Bedeutung der Elektrothermie für die chemische Technologie noch nicht erschöpft. Es zeigte sich nämlich bald, daß man auf elektrothermischem Wege nicht nur Neues schaffen kann, sondern, daß man auch in vielen Fällen das bisher Geübte elektrothermisch auf vorteilhafte Art ausführen kann wie bisher. Die Möglichkeit, die Energiezufuhr auf einen Punkt stärker konzentrieren zu können und höhere Temperaturen erreichen zu können, wie bisher, bildet ja nicht die einzige Besonderheit der Erhitzung auf elektrischem Wege, wenn sie es auch war, welche zuerst ins Auge fiel, sie weist auch sonst viele Unterschiede auf, von welchen sich technisch Nutzen ziehen läßt.

So setzt die Heizung mittels Brennmaterial voraus, daß man dieses in fester, flüssiger, oder in Gasform zuführt, sie ist also mit einem Massentransport verbunden, welcher bei der elektrischen Erhitzung ganz im Fortfall kommt. Man ist also hinsichtlich der Aufstellung elektrothermischer Anlagen nicht mehr an Orte gebunden, an welchen der Bezug von Heizmaterial relativ billig ist, sondern kann die Fabriken überall dort aufstellen, wo elektrische Kraft unter günstigen Bedingungen erhältlich ist, und die Voraussetzungen für eine Fabrikation im übrigen gegeben sind. Die Leichtigkeit, mit welcher sich elektrische Energie fortleiten läßt, erhöht dadurch das örtliche Anwendungsbereich.

Der Fortfall jeder Brennmaterialzufuhr bringt aber auch Vorteile methodischer Art mit sich.

Bei der Heizung mit Brennstoff kann zwar das Brennmaterial im Reaktionsraume selbst verbraucht werden (Heizung mit „kurzer“ Flamme, z. B. im Hochofen), doch gehört dies zu den Ausnahmen, gewöhnlich wird die Heizung von außen vorgenommen und dringt erst durch die Gefäßwände bis an den Ort der Reaktion. Man verschwendet dabei nicht nur viel Wärmeenergie auf die Heizung überflüssigen Materials, sondern nutzt viele Apparateile, z. B. die Gefäße, durch hohe Erhitzung ab, welcher man sie wohl oder übel unterwerfen muß, ohne daß dies für den Prozeß selbst notwendig wäre. Diese Abnutzung der Gefäßwände usw. hat oft genug gewisse chemische Prozesse, welche bei höherer, wenn auch nicht allzuhoher Temperatur ausgeführt werden, oder solche, bei welchem das Material der Gefäße chemisch zu rasch angegriffen wird, technisch unausführbar gemacht oder zumindest sehr verteuert.

Die elektrische Heizung wird von innen aus vorgenommen, die Reaktionszone kann fast immer weit genug von den Gefäßwänden gehalten werden, daß diese keiner starken Erhitzung mehr unterworfen werden, die eigentlichen Wände des Reaktionsherdes bildet dann das Beschickungsmaterial selbst. Diese Raumbegrenzung einer Erhitzung, welche ohne stofflichen Umsatz, sondern durch bloße Energieumwandlung erfolgt, weist praktisch viele Vorteile auf. Man kann Reaktionen ausführen, ohne das Produkt durch fremde Beimengungen (die etwa im Brennmaterial, den Heizgasen usw. enthalten sind) zu verunreinigen, ohne befürchten zu müssen, daß es durch Wechselwirkung mit dem Material der Gefäßwände mit Fremdkörpern vermengt wird usw., kann also die Produkte in Reinheits- und Qualitätsgraden herstellen, welche früher unerreichbar waren und die genaue Zusammensetzung des Produktes aus der Zusammensetzung der Beschickung vorausberechnen, ohne daß dem Zufall ein weiter Spielraum gegeben wäre, ohne daß man von der größeren oder geringeren Geschicklichkeit des Personals abhängig wäre usw. Die Verunreinigungen des Produktes durch die Elektroden — dem einzigen Material, welches man einführt — können, seitdem es gelingt, Elektroden bester Qualität zu erzeugen, meist ganz vernachlässigt werden, zudem lassen sich gewisse Prozesse durch elektrische Induktionsheizung, also ganz ohne Elektroden durchführen.

Diese Lokalisierung der Erhitzung, welche die Wandungen vor Zerstörung, das Produkt vor chemischen Einwirkungen schützt usw., ist vor allem aber auch außerordentlich ökonomisch, weil sie die Wärmeverluste auf ein Mindestmaß einschränkt, und dies ist in vielen Fällen geradzu entscheidend für die Anwendbarkeit elektrothermischer Methoden. Teurer ist ja die aus elektrischer Energie gewonnene Kalorie fast immer.

Die Umsetzung elektrischer, in kalorische Energie erfolgt nach dem Jouleschen Gesetz quantitativ u. zw., proportional der Zeit dem Widerstand der Leitung und dem Quadrat der Stromintensität. Es gelten also folgende Gleichungen:

$$Q = C \cdot i^2 \cdot w \cdot t = C e i t,$$

wo Q die erzeugte Warmemenge in Grammkalorien, i die Stromstärke in Ampère, w den Widerstand in Ohm, e die Spannung in Volt und t die Zeitspanne in Sekunden ausdrückt. C ist eine Konstante, welche bei Einsetzen der genannten Maßeinheiten den Wert von 0,24 besitzt.

Somit ist das kalorische Äquivalent einer Wattstunde

$$Q = 0,24 \cdot 1 \cdot 3600 = 864 \text{ Grammkalorien}.$$

Daraus berechnet sich das Äquivalent

einer Pferdekraftstunde (1 PS = 736 Watt)	636	kg/kal
" Kilowattstunde	864	"
eines Pferdekraftjahrs (8760 Stunden)	5 571 360	"
" Kilowattjahres	7 468 440	"

Das Wärme-Äquivalent eines Kilowattjahres entspricht also ungefähr dem Wärmeinhalt einer Tonne Kohle. Nun kostet ein Kilowattjahr, je nachdem, ob billigere, oder teuere Wasserkraft zur Verfügung steht, 20 bis 100 Mk,

aus Braunkohle 100 bis 150 Mk. Diese Preise sind Vorkriegspreisen und sind entsprechenden damaligen Kosten von 1 Tonne Kohle mit ca. 7500 Kalorien entgegenzuhalten, welche damals etwa 14 Mk. betrugen, örtlich aber bis auf etwa 20 Mk. steigen konnten. Heute sind die Kohlenpreise im Verhältnis höhere.

Selbst die billigsten Wasserkästen bleiben eher wohl noch teurer als die billigsten Kohlen, die elektrische Heizung kann also mit der Heizung durch billige Heizmaterialien bei der Ausführung eines und desselben Prozesses nur dann wirtschaftlich in Konkurrenz treten, wenn sie mit wesentlich geringeren Wärmeverlusten verknüpft ist, oder Ersparnisse anderer Art bringt (z. B. beim Verschleiß der Heizgäste, Retorten usw.), welche den Mehraufwand der Heizkosten wettmachen. Die Fälle, in welchen die elektrische Heizung, der Brennstoffheizung bei der Herstellung ein und desselben Produktes, vor gezogen wird, sind deshalb ziemlich vereinzelt geblieben, doch werden wir im folgenden Beispiele kennen lernen, wo die Elektrothermie sich dennoch bei der Ausführung derartiger Prozesse dauernd und allgemein eingebürgert hat. Ihre Hauptanwendung findet sie aber auf dem Gebiete hoher Temperaturen und für Raffinierungsprozesse, also zur Durchführung von Reaktionen, die entweder überhaupt nicht auf andre Weise technisch durchführbar sind, oder dabei Produkte von geringerer Qualität oder geringerem Reinheitsgrade liefern. Diese Anwendungsgebiete sind aber groß geworden. Das rasche Tempo, mit welchem sich technische Neuerungen, die unfehlbare Vorteile aufweisen, in unserm Zeitalter durchsetzen, hat dazu geführt, daß die Elektrothermie, welche vor kaum dreißig Jahren noch den Gegenstand einer Verachtung bildete, heute ein ansehnlicher, mächtiger Industriezweig geworden ist, welcher in steter Ausbildung und Ausbreitung begriffen ist und einen wichtigen Faktor im Wirtschaftsleben bildet.

Der Möglichkeiten, elektrische in thermische Energie überzutragen, gibt es viele. Wenn sie auch alle schließlich darauf hinausgehen, daß die auftretende Joulesche Wärme als Heizquelle dient, kann diese Joulesche Wärme doch auf so mannigfaltige Art erzeugt werden, daß e. schwer rechnet, alle austreibbaren, oder auch nur alle technisch verwendeten Öfen systematisch in Gruppen einzuteilen

Immerhin gelingt eine solche Einteilung, wenn man *je nicht* bloß nach einem, sondern nach mehreren Gesichtspunkten durchführt. So kann man im Prinzip unterscheiden, ob die Wärme beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch einen festen Körper gebildet wird, oder durch einen Lichtbogen, welcher eine Gasmasse durchsetzt, oder, ob sie endlich elektrodenlos, in einem geschlossenen Leiter erzeugt wird, in welchem man Strome von hoher Strom-Intensität durch Induktion erzeugt, und darnach die Öfen je nach der Art des Umsatzes elektrischer in kalorische Energie in

1) Vor dem Kriege waren die Kraftpreise	
in Schweden (Wasserkräft) 1 Kilowattjahr ..	etwa 50 schwed. Kr. d.h. 5 Mk.
im südl. Norwegen, Savoyen usw. 1 Kilowattjahr ..	6 Mk
in Oberbayern (Wasserkräft) 1 Kilowattjahr ..	90 "
in Mitteleuropa Braunkohle 1 Kilowattjahr ..	90-135 Mk
in Canada, Siebenbürgen (Fridgas) 1 Kilowattjahr ..	115-150 "

1. Widerstandsöfen,
 2. Lichtbogenöfen,
 3. Induktionsöfen,
- einteilen.

Aber diese verschiedenen Erhitzungsarten lassen sich miteinander verbinden und auch getrennt auf verschiedene Art und Weise zur Durchführung bringen, je nachdem man feste, schmelzflüssige, gasförmige Produkte gewinnt, die Elektroden von der Seite, von oben, durch den Ofenboden einführt, den Lichtbogen oder den Heizwiderstand mit dem Beschickungsgut in Berührung bringt, oder von demselben fernhält, je nach der Stromgatung, welche man verwendet und damit auch je nach der Schaltungsart, der Anzahl der verwendeten Elektroden u. a. m., und es ist auch nicht immer möglich, eine scharfe Unterscheidung zwischen Widerstands- und Lichtbogenöfen, zwischen Induktions- und Lichtbogenöfen, oder Induktions- und Widerstandsofen zu treffen, wenngleich die eine oder andere Erhitzungsart in der Kombination meist die überwiegende ist.

Bei dieser Vielfältigkeit der möglichen Ausführungen, ist es vielleicht nicht überflüssig, hier zunächst eine allgemeine Übersicht der Haupttypen zu geben, durch welche man sich im nachfolgenden viele Worte ersparen kann und wiederkehrende Details, wie z. B. die Art der wichtigsten Elektrodenformen und Elektrodenanschlüsse (bezw. Elektrodenfassungen) zusammenfassend zu beschreiben, welche sich in allen Einzelausführungen wiederfinden, um zwecklosen Wiederholungen bei der folgenden Besprechung aus dem Wege zu gehen.

I Widerstandsöfen.

Die einfachste Ausführung der elektrischen Erhitzung besteht darin, daß man den elektrischen Strom durch einen festen Widerstand ließen läßt, welcher dabei in helle Glut gerät. An Öfentypen, welche dazu geeignet sind, kann man folgende unterscheiden:

a) Widerstandsöfen mit festem, stabil angeordnetem Heizwiderstand.

Diese Öfen, welche man auch als Widerstandsöfen mit indirekter Heizung bezeichnen kann, bilden gleichsam ein Urbild elektrische Öfen. Sie werden in nebenstehender Form (Abb. 1) oft als Laboratoriumsofen verwendet,

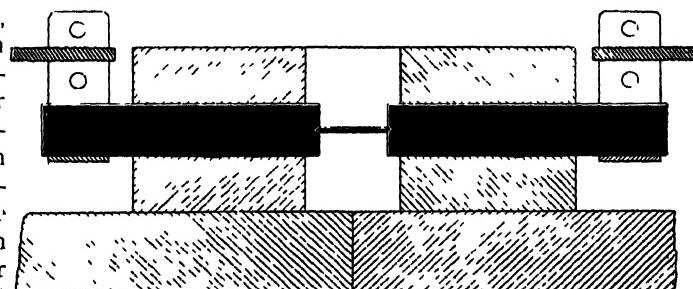


Abb. 1

dienen aber in analoger Ausführung auch zur technischen Durchführung verschiedener Prozesse (z. B. bei der Azotierung von Ca C₂) s. d. Ihnen allen ist die Einschaltung eines starren Leiters von höherem elektrischen Widerstand

zwischen Stromleitern von möglichst geringem elektrischen Widerstand einge-
tümlich. Beim Durchleiten des Stromes wird der mittlere Leiter auf hohe Tempera-
tur gebracht, während die stromzuführenden Teile möglichst wenig erwärmt
werden sollen, weil die dazu erforderliche Stromarbeit nutzlos aufgewendet wird.

Je nach der Anordnung kann man folgende Arten dieser Öfen unter-
scheiden.

1. Der Heizwiderstand steht mit dem Heizgut, welches um ihn gehäuft ist, in direkte Berührung.

Die Erhitzung findet dann hauptsächlich durch Leitung, zum Teil aber
auch durch Strahlung statt. Da alle Stoffe bei hoher Temperatur elektrische
Leiter werden, beschränkt sich der Stromdurchgang im weiteren Verlaufe
des Prozesses nicht allein auf den eigentlichen Heizkörper, sondern auch
auf das Heizgut. Die Heizart ähnelt dann derjenigen der Öfen I. Zwischen
Heizwiderstand und Heizgut findet eine Stromteilung nach dem Kirch-
hoff'schen Gesetz statt, nach welchem parallel geschaltete Leiter von Strom-
intensitäten durchflossen werden, welche ihren elektrischen Widerständen
jeweils umgekehrt proportional sind.

Da das Heizgut meist in loser Form der Erhitzung ausgesetzt bleibt,
wird bei Ofentypen dieser Art fast durchweg die horizontale Lagerung ge-
wählt, weil sich das Beschickungsgut nur schwer bei vertikaler Anordnung
um die Heizelektrode zusammenhalten ließe. Die Elektroden läßt man dann
durch Stirnwände treten, welche den Ofen außen abgrenzen.

Der Prozeß läßt sich bei Herstellung flüssiger oder gasförmiger Produkte
kontinuierlich durchführen, bei der Gewinnung festen Produktes aber wohl
nur diskontinuierlich. Bei diskontinuierlichem Betrieb kann das Produkt
dem Ofen erst entnommen werden, wenn er nach dem Ausschalten hinreichend
abgekühlt ist. Hierbei geht die Energie, welche zum Anheizen verbraucht
worden war, wieder verloren.

Solche Öfen fanden früher bei der Herstellung von Karborundum, künst-
lichem Graphit in loser Form usw. Verwendung. Bei ihrer Ausführung in
sehr großen Dimensionen - es kommen dabei Öfen von mehreren, ja von
12 m Längen und darüber in Betracht - hat man den stab- oder zylindrisch
tümigen, kompakten Heizwiderstand durch einen Heizkern ersetzt, welcher
aus granuliertem oder grobkörnigem Koks meist beim jedesmaligen Zusammen-
setzen des Ofens in ungefähr zylindrischer Form zusammengefügt wird.
Das stete Erneuern und Abtragen des Heizkerns vor und nach jeder Operation
ist zwar lastig; doch ist die Herstellung eines so großen Heizkörpers, in einem
Stück, heute noch kaum möglich, und gringe dies auch an, so würde die Bruch-
gefahr eines so ungeheuren Kohleblocks, besonders bei der bevorzugten hori-
zontalen Lagerung, allzu groß. So stellt man den Heizkern lieber aus einer
Summe aneinander gereihter Stäbe, Platten od. dgl., aus künstlicher Kohle
oder Graphit, noch besser aus Koksstücken od. dgl. her, und verbündet ihn
nur an seinen Enden durch zusammengepreßtes Kohle Graphitpulver od. dgl.m.
mit kurzen, starken Kohleblöcken, an welche die Polschuhe angegeschlossen
sind. Diese stellen die Elektroden vor und können, da sie infolge ihres ge-
ringen elektrischen Widerstands keine hohe Temperatur erlangen, durch
die Stirnwände des Ofens durchgeführt werden.

Eine vertikale Anordnung des Heizwiderstandes wäre zwar auch bei Herstellung eines festen Produktes, in nicht allzugroßen Öfen ganz gut denkbar und könnte die Verwendung eines stabilen festen Heizkernes aus einem oder aus mehreren Teilen zulassen. Eine solche Anordnung konnte möglicherweise sogar nennenswerte Vorteile aufweisen, sie ist aber meines Wissens bisher weder angewendet noch auch vorgeschlagen worden. Das Heizgut ließ sich etwa in ähnlicher Weise, wie bei horizontal angeordneten Öfen in loser Form verwenden, oder man konnte es auch mit Hilfe eines geeigneten Bindemittels, etwa in geformten Stücken der Heizung unterwerfen.

Nur in ganz kleinen Dimensionen sind bisher Widerstandsöfen mit vertikal angeordnetem Heizkern (Abb. 2) verwendet worden, z. B. zur Herstellung von Quarzglas. Man läßt dazu die Elektroden durch die Wand eines Kastens, der meist aus Eisenblech hergestellt wird isoliert durchtreten, und füllt denselben mit Quarzpulver. Praktischerweise bildet man die Apparatur so aus, daß der Heizwiderstand gleichzeitig mit einem Deckel abgehoben werden kann, durch welchen die obere Elektrode isoliert durchgeführt wird. Beim Stromdurchgang schmilzt, oder sintert wenigstens das Quarzpulver rasch um den zu heller Rotglut erhitzen, zentral angeordneten Kohlenstab, welcher

den Heizwiderstand bildet. Die nachste Umgebung des Heizwiderstandes verliert dabei ihre Porosität, sie wird luftdicht und bei fortschreitender Erweichung der benachbarten Quarzschichten drückt die im Innern entwickelten Gase, das dem Heizkern nachstgelegene erwärmte Gut zu einer zusammenhangenden, zylinderartigen oder birnformigen Blase aus.

Man unterbricht nun den Strom, hebt den Heizstab mit dem noch zahflüssigen Quarzhohlkörper heraus, erfaßt letzteren mit einer Eisenstange, zieht den Kohlenstab heraus und blaßt die Quarzmasse in die gewünschte Form, zieht sie zu Rohren od dgl m.

Wiewohl dies nach derselben Methode geschieht, nach welcher man gewöhnliches Glas blaßt, kann das Verblasen infolge der großen Zahigkeit des Quarzglases nicht durch Lungenkraft erfolgen. Man stellt den notwendigen

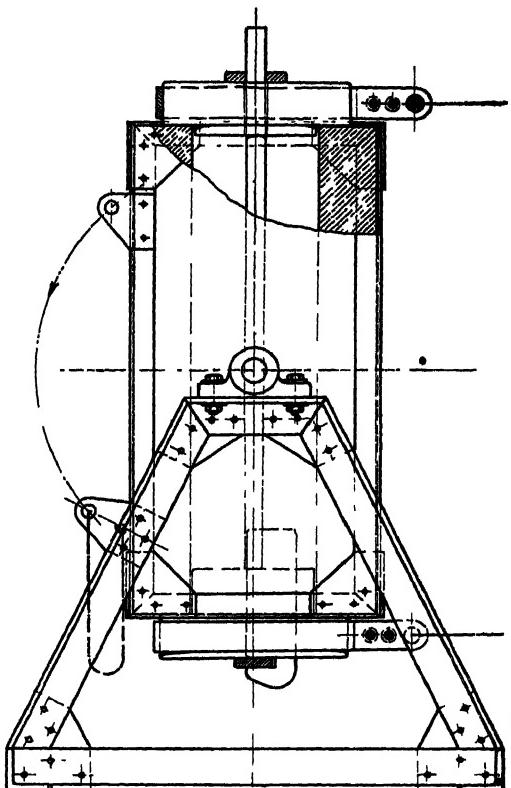


Abb. 2

inneren Gasdruck deshalb durch Einwerfen einer in der Hitze verflüssigten Stoffes (etwa einer Kartoffelschmittenhei).

Eine Abart solcher Öfen besteht darin, daß man den Heizwiderstand

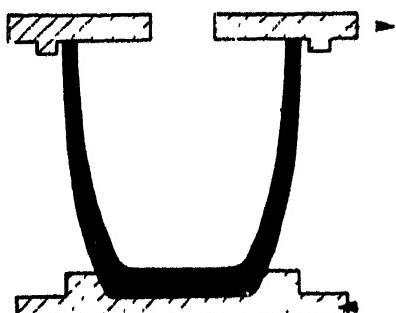


Abb. 3

und Raffinerien von Metallen oder M. Helberger GmbH, H., mit einem Variation der Strombelastung und somit der Temperaturen in bequemer Art vorzunehmen gestattet.

Sobald metallisch leitender Einsatz in gutem Kontakt zu den Tiegelwänden steht, sinkt die Temperatur des gefüllten Tiegelunterteils tief unter die Temperatur der -einen viel höheren elektrischen Widerstand bildenden- freien Tiegelwand. Um die Heizwirkung nicht allzustark abnehmen zu lassen, ordnet man daher den Tiegel vorzugsweise in geneigter Lage an (s. Abb. 4), oder man füllt den Tiegel mit Magnesia od. dgl. aus. Abb. 5 illustriert das Schaltungsschema bei Anwendung von Drehphasenstrom.

die Form einer Tiegel erhält, in welchem man die Beleuchtung schützt. Bei dieser Anordnung bilden eine entsprechend geformte Bodenplatte und ein Deckel, welcher den Tiegel vorzugsweise nicht völlig abschließt, sondern eine Öffnung zum Beobachten des Prozesses tragt, die Elektroden (s. Abb. 3 u. 4). Der Tiegel wird gewöhnlich aus Graphit hergestellt und kann großzügig geformt werden, um Chargen von jocke Metall aufzunehmen. Er dient zum Umlöpfen

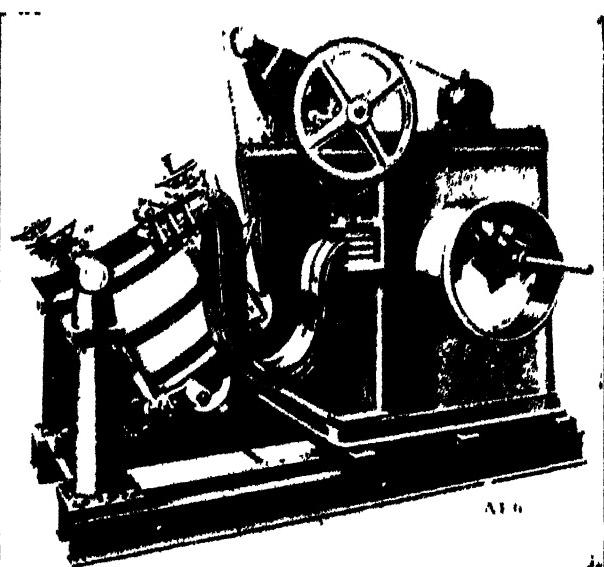


Abb. 4

2. Der Heizwiderstand steht nicht in Kontakt mit dem Heizgut.

In diesem Falle haben wir es mit Strahlungsöfen zu tun, wenn der Heizwiderstand vom Einstab durch eine Gasschicht getrennt ist, oder mit einer von der ländlichen, wenig verschiedenen Erhitzungsart, wenn

die Erhitzung eines beliebig gesformten Gefäßes, das erst zur Aufnahme des Heizgutes bestimmt ist, auf elektrischem Wege erfolgt.

Die erste Abart (Abb 5) weist den Vorteil auf, daß der Einsatz mit keinem Fremdkörper in Berührung kommt, besonders dann nicht, wenn unverändert bleibende Materialschichten nach unten und den Seiten ihm eine Begrenzung bilden, welche die etwa entstehende Schmelze von den Gefäßwänden dauernd fernhalten. Erstarnte Schmelze des Beschickungsmaterials,

Schlacken, welche sich aus demselben od dgl m bilden, bilden dann die eigentliche Gefäßwand, welche den Ofen vor Angriff, das Gut vor Verunreinigung schützt

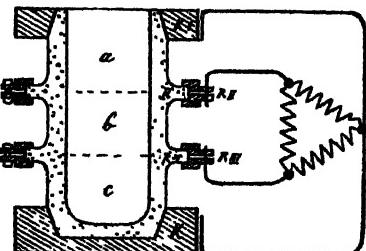


Abb 5

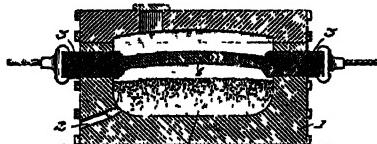


Abb 6

Solche Öfen sind beispielsweise zur Gewinnung von Phosphor verwendet worden, sie finden aber heute wegen der geringen Wärmeausnutzung kaum mehr Anwendung.

Die zweite Abart, welche in den Laboratoriumsofen von Heraeus einen wohlbekannten Repräsentanten findet, wurde vorübergehend auch industriell in der Eisenhuttentechnik von Girod zum Erhitzen von Stahl in Graphitiegeln verwendet, welche auf entsprechend profilierte stromdurchflossene Heizwiderstände (wie auf Heizplatten) gestellt wurden.

Diese Erhitzungsarten unterscheiden sich nur wenig von den althergewohnten, sie ermöglichen nur die Erzielung hoherer Temperaturen (1600—1800, in Ausnahmefällen so gar 2000 Grad) und eine leichtere Regulierung.

b) Widerstandserhitzung mit direkter Heizung.

Wurde im Widerstandsofen mit indirekter Heizung ein eigener Heizwiderstand angeordnet, so wird bei dieser Ofentypen der Strom direkt durch das Beschickungsgut gesandt, welches entsprechend leitend sein, oder durch leitende Zusätze entsprechend leitend gemacht werden muß.

Es handelt sich dabei meistens um Beschickungen, welche aus einem Gemisch bestehen, deren einer Bestandteil Kohle ist. Durch geeignete Anordnung kann man erreichen, daß der elektrische Strom nicht gleichmäßig durch den ganzen Olenquerschnitt fließt, sondern daß sein Hauptanteil durch eine bestimmte Olenzone, die Heizzone fließt.

Manche Ofentypen bilden eine Kombination der direkten und indirekten Widerstandsheizung, beispielsweise der Karborundumofen im späteren Verlauf der Operation, oder der Graphitofen, bei welchem der Strom der Reihe nach abwechselnd durch Heizmischung und durch das geformte Beschickungsgut fließt. Die Ofenkonstruktion ähnelt derjenigen der Widerstandsofen mit indirekter Heizung dann sehr weitgehend.

Bei der Herstellung fester Produkte wird die horizontale Anordnung

in allen großen, bisher eingeführten Ofentypen gewählt und die vertikal wieder nur in den Fällen, in welchen die Öfen ganz kleine Dünne haben, so z. B. einem Ofen, welcher dazu dient, Bor unter elektrischer Erhitzung zusammenzutragen. Man bringt das Borpulver dazu in eine röhrenförmige, vertikal aufgestellte Preßform und läßt die obere Elektrode darauf lasten, um das Pulver während des Sinterungsprozesses zu zusammenzudrücken).

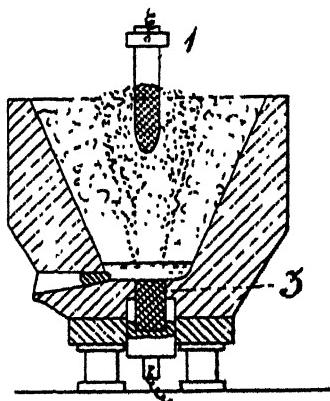


Abb. 7

Bei der Herstellung festen Produkte werden diese Öfen, wie die früheren diskontinuierlich betrieben, bei der Gewinnung flüssiger oder gasförmiger Produkte aber kontinuierlich.

Man hat es allerdings versucht, auch Öfen mit direkter oder indirekter Widerstandserhitzung zu konstruieren, welche die kontinuierliche Herstellung festen Produktes ermöglichen sollten. Man baute z. B. Heizwiderstände in rotierende geneigte Röhre ein, durch welche man das Gut herabgleiten ließ. Zur Bewältigung sehr großer Mengen wurden sich ja solche kontinuierliche Öfen (die unter Aluminiumnitrid etwas naher besprochen werden), viel besser eignen. Leider hat sich aber bisher an scheinend keine dieser Konstruktionen im Fabriksbetrieb bewährt.

Bei Herstellung flüssigen Produktes wird bei vertikaler Anordnung die obere Elektrode meist von oben in ein Gefäß eingehängt, dessen Boden gewöhnlich die zweite Elektrode bildet. Die erzeugte Schmelze bildet einen Sumpf, der auf der Bodenelektrode liegt und seitlich abgestochen wird. Natürlich ist die Arbeit in einem solchen Ofen nur dann möglich, wenn die Schmelze den Strom hinreichend gut leitet.

Ein derartiger Ofen für Karbidherstellung durch Widerstandserhitzung

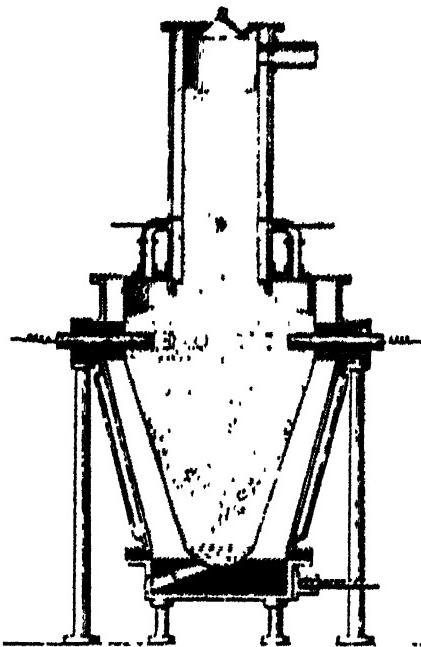


Abb. 8

ist nebenstehend abgebildet¹⁾ (Abb. 7), die Elektroden sind mit 1 und 3 bezeichnet. Die Beschickung wird derart aufgegeben, daß sich ein besser leitender Kern zwischen die Elektroden lagert und daß der Kalk größtentheils in die äußeren Zonen zu liegen kommt. Das Gut wird tortlaufend oben eingeführt, die Schmelze periodisch beim Abstichloch abgelassen.

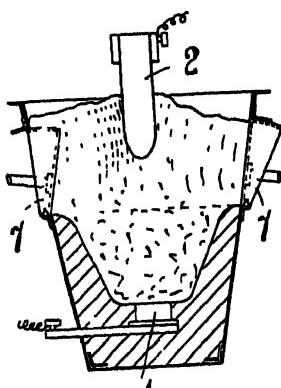


Abb. 9.

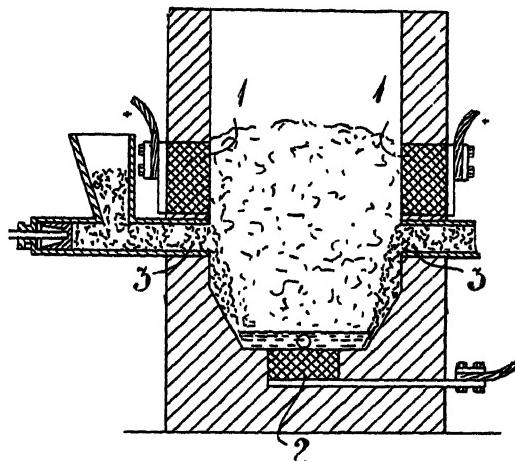


Abb. 9a.

Einen ähnlichen Ofen zeigt Abb. 8, dessen Konstruktionsprinzip wohl ohne nähere Erläuterung verständlich ist²⁾.

Um die Lagerung der einzelnen Mischungsbestandteile von außen her während des Ganges beeinflussen zu können, soll ein Ofen nach Abb. 9 das Eintreiben von Kolben, oder Keulen von außen ermöglichen³⁾.

Abb. 9a zeigt eine andere Ausführungsform eines Ofens, in welchem die oberen Elektroden, ungleich den bisher besprochenen, seitlich durch die Ofenwand eingeführt sind. Eine solche Maßregel ist in derartigen Fällen meist gefährlich, weil die Ofenwände bei der Arbeitstemperatur gute Leiter II Klasse werden. Die Anordnung zeigt aber, daß die Stromleitung durch Einführung

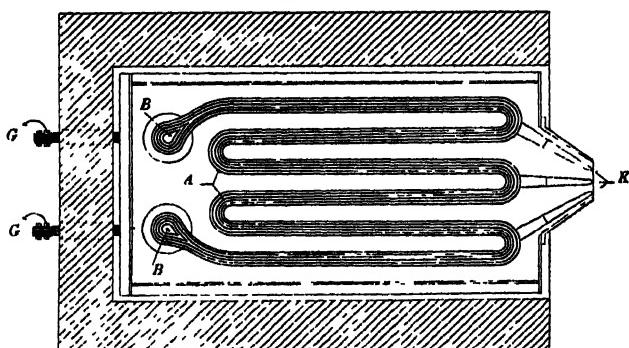


Abb. 10.

¹⁾ Petterson D R P 194 880

²⁾ Cowles a P A 760 312

³⁾ Petterson D. R P 238 976

frischer, noch kalter Beschickung an den Wänden unterbrochen wird, damit der Strom durch die Mitte fließe.

Gut hat eine horizontale Anordnung zum Erhitzen von Stahl o. dgl. durch direkte Widerstandserhitzung vorgeschlagen, bei welcher das Gut in Schmelzrinnen angeordnet ist und die Stromleitung etwa übernimmt, wie der Glühgelenk einer Glühlampe (Abb. 11).

Direkte Widerstandsheizung greift auch in vielen Orten Platz, in welchen der Prozeß durch eine Lichtbogenheizung eingeleitet wird. Der Lichtbogen bildet dann erst eine Schmelze und heizt dieselbe auf eine Temperatur vor, bei welcher sie einen guten Leiter bildet, welcher dann weiter als Heizwiderstand funktioniert. Dabei bleibt der Lichtbogen entweder weiter bestehen und man hat es dann mit einem Lichtbogenofen mit kombinierter Widerstandsheizung zu tun, oder die Elektroden tauchen so weit in die Schmelze, daß der Lichtbogen nicht weiter brennen bleibt und man hat es dann weiterhin mit reiner direkter Widerstand beizum zu tun.

Letzteren Fall bilden z. B. gewisse Öfen, welche zur Herstellung von Phosphor benutzt werden und im folgenden eine nähere Beschreibung finden. Auch die Induktionsöfen sind fraglos als Widerstandöfen anzusehen.

Der oben dargestellte Ofen von Petterson dürfte zu Betriebsbeginn als Lichtbogenöfen in Wirkung treten. Erst nach dem Einleiten des Prozesses wird eine reine Widerstandserhitzung angestrebt werden können, wobei es an Stellen, an welchen eine feste Elektrode mit probatückiger, leitender Beschickung in Berührung steht, stets zur Ausbildung kleiner Lichtbögen kommen kann, so daß es in derartigen Fällen kaum mit Bestimmtheit anzugeben ist, ob reine Widerstandserhitzung oder kombinierte Lichtbogen-Widerstandserhitzung vorliegt.

Der Taylor'sche Ofen, in welchem Schwefelkohlenstoff S_2C erzeugt wird, war in seiner ersten Form als Lichtbogen Widerstand ofen ausgebildet, ist aber in seiner neueren Form ein Ofen geworden, bei welchem auch die reine Widerstandserhitzung angestrebt wird. Dies ist hier um so leichter zu verwirklichen, als keine besonders hohen Temperaturen hergestellt werden müssen. Es ist von allen für großindustrielle Fabrikation verwendeten elektrischen Öfen wohl derjenige, in welchem die tiefste Temperatur erreicht.

Die Erhitzung findet wieder beim Durchleiten des elektrischen Stromes durch Schichten aus ungeformten stückigen Materialien statt, wobei besser leitendes Material zwangsläufig durch die unteren Schichten geführt wird, welche als Heizherd dienen sollen, der darüber befindliche schlechter leitende Einsatz wird von hier aus erhitzt und in Reaktion gebracht.

Bei allen Widerstandsofenen bilden also feste oder flüssige Stoffe den Heizwiderstand, die dabei erzeugte Joulesche Wärme geht durch Leitung oder Strahlung auf das Heizgut über, oder sie wird bei direkter Widerstands- heizung in ihm selbst frei. Eine strenge Schiedung zwischen Widerstands- ofen mit direkter und indirekter Heizung ist nicht immer möglich. Die Temperaturen, welche sich maximal in den besten Typen erzielen lassen, reichen bis etwa 2400 Grad.

²⁾ Petterson D. R. P. 223 500

II. Lichtbogenöfen.

Im Gegensatz zu den Widerstandsofen wird in den Lichtbogenöfen der elektrische Strom durch ein Gas geleitet. Bei diesem Stromdurchgang durch ein Dielektrikum werden die höchsten Temperaturen erreicht, welche wir erzeugen können, und während ein Widerstandsofen infolge der hohen Warmekapazität der festen oder flüssigen Körper, welche der Strom durchfließt, langere Zeit braucht, um auf hohe Temperatur zu kommen, stellt sich dieselbe im Lichtbogen sofort her. Man unterscheidet

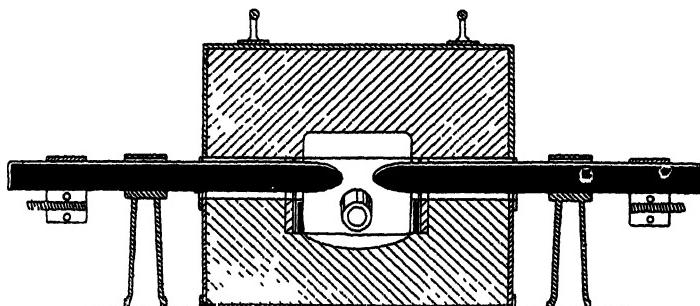


Abb. 11

b) Ausgesprochene Lichtbogenöfen mit reiner Lichtbogenerhitzung:

Derartige Lichtbogenöfen, in denen der elektrische Strom lediglich eine Gasschicht zwischen den Elektroden durchsetzt, dienen entweder zur Behandlung fester oder flüssiger Körper, oder zur Durchführung von Gasreaktionen.

Im ersten Falle bringt man ausschließlich niedergespannte Strome in Anwendung, die Wärmeübertragung findet durch Strahlung statt, der Ofen entspricht dann dem bestehenden Schema (Abb. 11 u. 11a) und bildet ein Seitenstück zu den Strahlungsofen mit Widerstandserhitzung (Abb. 6).

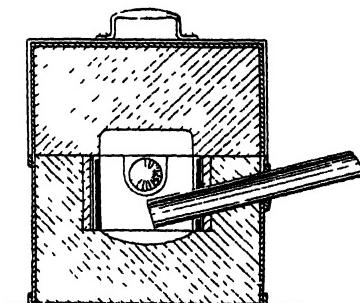


Abb. 11a

Das Gut kommt da wie dort mit keinem Fremdkörper und auch nicht mit den Elektroden in Berührung. Abb. 12 stellt einen Laborationsofen dar, in welchem der Bogen durch ein Magnetfeld zum Heizgut hinuntergeblasen werden kann.

Dieser Elektroofen kann mit jeder hinreichend hohen Spannung und mit jedem gerade

zur Verfüzung stehenden Wechselstrom (auch Gleichstrom ist verwendbar) betrieben werden, plötzliche Schwankungen in der Belastung lassen sich

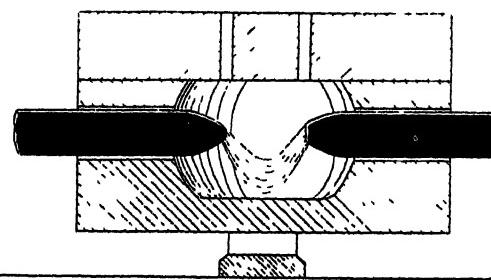


Abb. 12

bei guter Anordnung vermeiden, die Regulierbarkeit ist eine gute, doch läßt der Wirkungsgrad einiges zu wünschen übrig. Die Temperaturregelung ist einfach und bequem, lokale Überhitzungen lassen sich besser vermeiden, wie bei andern Lichtbogenöfen (bei welchen der Lichtbogen mit dem Einsatz oder seiner Schmelze in Berührung tritt).

Der wichtigste Repräsentant dieser Öfengattung ist der Stassano-Ofen, welcher im Kapitel Elektrostahl näher beschrieben werden wird, Abb. 13 führt das Schema seiner Bauart vor Augen.

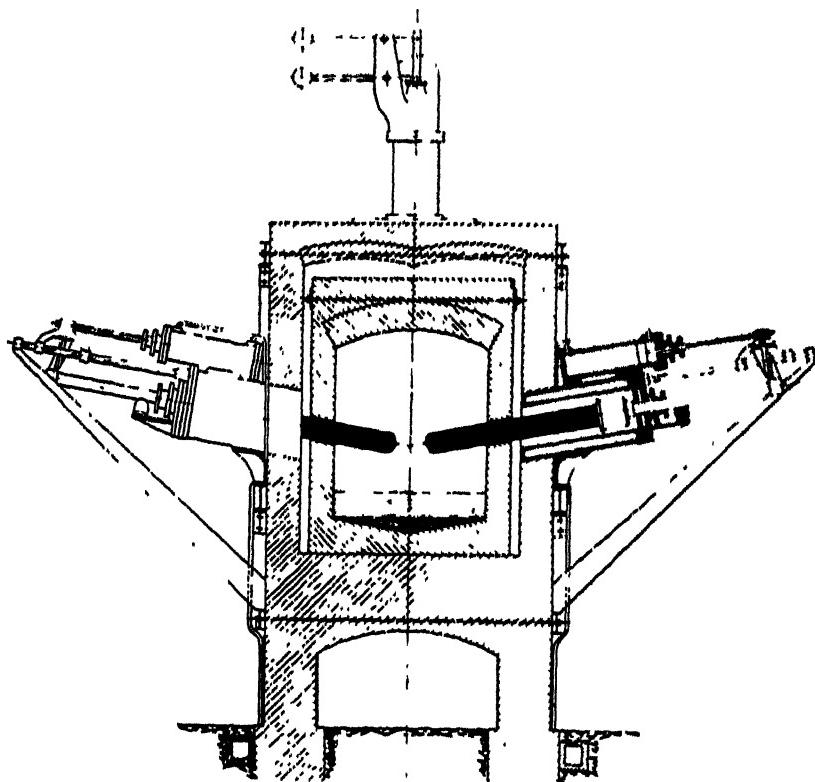


Abb. 13

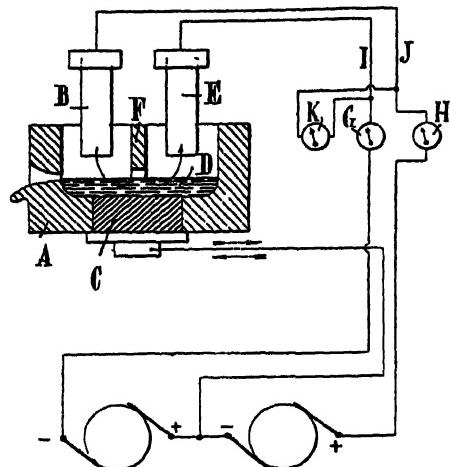
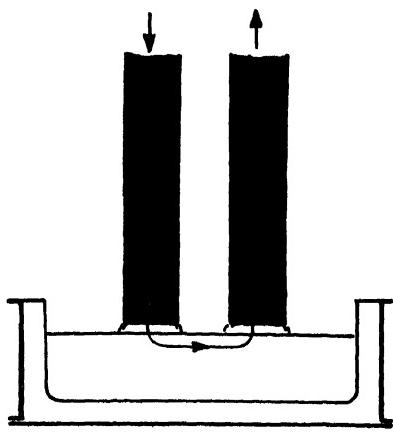
Soll der Lichtbogen hingegen zur Behandlung von Gasen dienen, so bringt man vorzugsweise hochgespannte Ströme zur Anwendung. Die Ofenkonstruktion wird dabei vom Bestreben geleitet, einerseits möglichst große Energiemengen im Lichtbogen zur Entfaltung zu bringen, andererseits die einmal erhitzten Gaspartien möglichst rasch aus der Heizzone zu entfernen und sie möglichst rasch abzukühlen, bzw. abzuschrecken.

Da solche Öfen bisher ausschließlich zur Luftverbrennung verwendet worden sind, werden ihre Einzelheiten zusammenfassend im Kapitel VI. dieses Bandes beschrieben werden.

b) Öfen mit kombinierter Lichtbogen- und direkter Widerstandserhitzung:

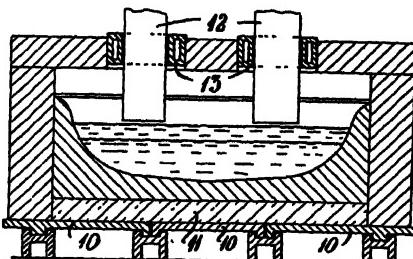
1. Der Lichtbogen tritt von der einen Elektrode zum Einsatz, durchfließt denselben, indem er ihn in der Regel schmilzt und tritt von diesem wieder durch einen Lichtbogen in die andere Elektrode zurück.

Den Hauptrepräsentanten dieser Type bildet der Héroult-Ofen; welcher nach beistehendem Schema (Abb. 14) gebaut ist. Er wird ausschließlich für die Durchführung metallurgischer Prozessen verwendet, so daß ein Hinweis auf die Abbildung hier genugt. Abb. 15 stellt die Konstruktionsart Teillion's dar welche eine Zwischenwand F zwischen den Elektroden B und E, leitenden Boden C und zwei in Serie gestaltete Generatoren (oder Spulen) vorsieht. Die Bodenelektrode ist an eine Mittelleitung geschlossen. Abb. 16 versinnlicht einen Ofen mit gekühlter Elektrodeneinführung 13, leitendem Boden 11, Gegenelektrode 10.



Wendet man mehr als zwei Elektroden an (z B beim Arbeiten mit Mehrphasenstrom), so sind alle Elektroden, bzw. die Elektroden aller Phasen (mogen sie selbst vertikal herabhängen oder horizontal eingeführt sein) sinngemäß über dem Einsatz angeordnet. Hierbei kann bei Mehrphasenstrom mit Sternschaltung eine Nullverbindung zum Einsatz oder zum Ofenboden geführt werden.

2 Eine andere kombinierte Lichtbogen- und Widerstandserhitzung besteht darin, einen Pol in die Schmelze oder unter die (leitende!) Schmelze zu verlegen, so daß der Strom von der



einen Elektrode durch den Einsatz und von die em durch einen Lichtbogen zur anderen Elektrode fließt (Abb. 17).

Der Girod Ofen wendet diese Schaltungart z. B. an.

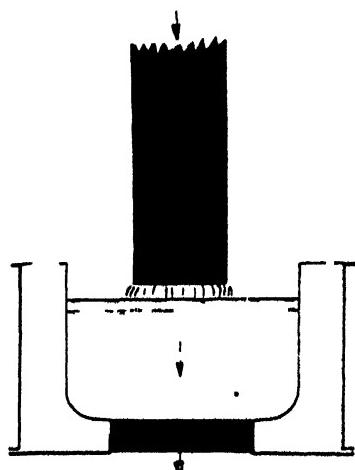


Abb. 17.

Die Erhitzung, welche 1 und 2 kommen aber häufig auch im Ofen zur Wirkung, welche mit festen, fülligen Materialien beschickt sind und in denen die Elektroden in das Beschickungsmaterial treten, z. B. bei der Karbidfabrikation, bei welcher sich meist ein, wenn auch nur einen oder wenige Millimeter langer Lichtbogen an der Elektrodenoberfläche zwischen dieser und der Beschickung ausbildet (wenn die Elektrode „freigebrannt“ ist).

Die Energieanteile, welche auf Lichtbogen bzw. auf Widerstandserhitzung, dabei aufgehen, stehen, falls der ganze Strom auch durch den Lichtbogen fließt, im Verhältnisse der Spannungsabfälle, und da gewöhnlich drei Viertel bis vier Fünftel des ganzen Spannung abfallen von Elektrode zu

Elektrode auf den Lichtbogen allein entfällt, findet hier die bedeutend überwiegende Wärmeentwicklung statt.

Findet neben dem Lichtbogen hingegen noch eine Leitung durch direkten Kontakt, also eine Stromverzweigung im Beschickungsmaterial statt, welche die ganze Spannungsdifferenz zwischen den Elektroden aufnimmt, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Widerstandserhitzung, doch ist das Eintreten solcher Bedingungen für den Prozeß meist unvorteilhaft und wird deshalb in der Regel nach Möglichkeit vermieden, es wäre denn, daß man die Widerstandserhitzung allein anstrebt, in diesem Falle acht man aber den Kern möglichst gut leitend zu machen, um eine Lichtbogenbildung zu verhindern, wählt also die Anordnungen, wie etwa die unter 1 skizzierte Ofenkonstruktionen Pettersons.

III. Induktionsöfen.

Der Starkstrom, welcher zur Erhitzung des Einsatzes in Induktionsöfen dienen soll, wird im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Beispielen nicht durch Kabelanschluß eingeleitet, sondern auf dem Wege der Induktion im leitenden Einsatz selbst erzeugt. Der Einsatz bildet also den Sekundärkreis eines Transformators (Abb. 18). Die Erhitzungsart ist eine Widerstands-erhitzung, bei welcher jeder Einfluß der Elektroden beseitigt ist.

Man führt aber auch Induktionsöfen mit kombinierter Erhitzung aus, erzeugt in denselben einen Teil des Heizstromes durch Induktion und leitet gelegentlich noch einen Zusatzstrom mittels Kabel ein, welche an Elektroden angeschlossen sind, die aus Leitern I oder II. Klasse bestehen.

Auch Kombinationen der Lichtbogenerhitzung mit Induktionserhitzung sind vorgeschlagen worden.

Beim Erschmelzen von Einsätzen im Induktionsofen und ganz besonders beim Erschmelzen von Eisen und Stahl tritt der P i n c h-Effekt sehr deutlich in Erscheinung. Er wird dadurch hervorgerufen, daß infolge Streuung und Induktion gleichgerichtete Kraftlinienstrome um die Wicklungen und die benachbarten Schmelzrinnen entstehen. Da sich nun gleichgerichtete Ströme abstoßen, wird der Einsatz herausgedrangt; dem wirkt die Gravitation entgegen. Das Kraftparallelogramm, welches man zwischen Erdanziehung (g) und abstoßender elektromagnetischer Kraft (P) konstruieren kann, verdeutlicht, wie die Resultierende (R) bewirkt, daß sich das Niveau des schmelzflüssigen Einsatzes schief stellt (Abb. 20). Dies ist aber von besonderem Vorteil für die Durchmischung des Einsatzes und bedingt die vorteilhafte Wirkung der Induktionserhitzung für metallurgische Raffinationszwecke.

Es ist selbstverständlich, daß Induktionsofen nur mit Wechselstrom betrieben werden. Ihre Frequenz wählt man meist zur Verringerung der

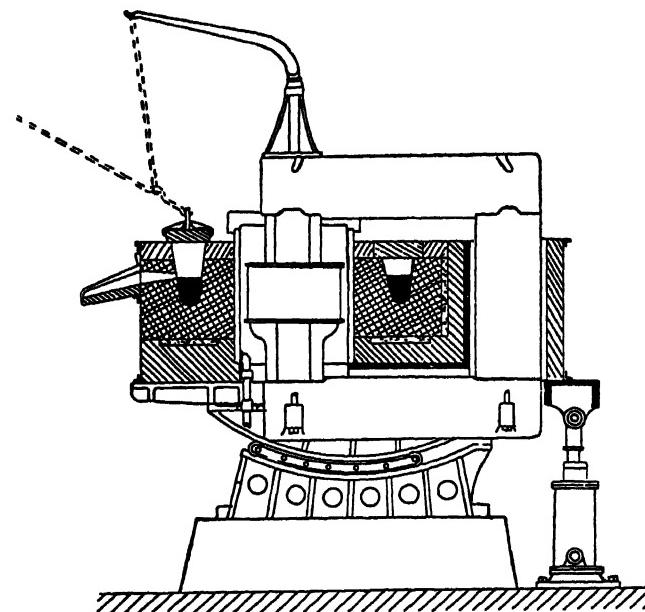


Abb. 18.

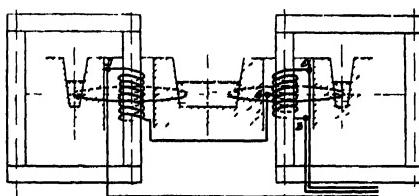


Abb. 19.

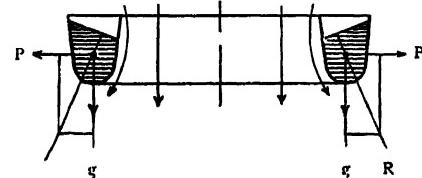


Abb. 20.

Selbstinduktion möglichst niedrig (15 bzw. höchstens 25 Perioden), doch werden neuerdings auch Öfen mit hoherer Frequenz für Schmelzen von Metall gebaut.

Obgleich man es versucht hat, Induktionsöfen für verschiedenartige Prozesse im Anwendung zu bringen, haben sie sich bisher nur in der Elektro-Metallurgie bewährt; sie werden deshalb hier nicht näher behandelt. Die modernste Abart der Induktionsöfen ist der Hochfrequenzofen, welcher jetzt vielfach probeweise zur Verwendung gelangt und vielerlei verspricht.

B. Stromgattungen.

Nach der verwendeten Stromgattung kann man die elektrischen Öfen in Gleichstrom bez. Wechselstromöfen, und letztere in Einphasen- und Mehrphasenstromöfen einteilen.

Ob man Gleichstrom oder Einphasen Wechselstrom anwendet, bleibt auf den Gang des Prozesses ohne Einfluß, man kann gewöhnlich die üblichen Öfen für die eine oder andere Stromgattung benutzen. Polare Wirkungen treten ja bei elektrothermischen Prozessen nicht auf, sind solche vorhanden, oder werden sie angestrebt, so hat man es mit einer Elektrolyse zu tun, bei welcher der durch den Elektrolyt fließende Strom natürlich immer auch Heizwirkungen ausübt. Alle derartigen Fälle sind deshalb auch in den früheren Banden besprochen worden, weil der electrolytische und nicht der Heizeffekt dann das Wesentliche war.

Einen Unterschied bedingt die Anwendung von Wechselstrom in dem, als hier die Phasenverschiebung zu berücksichtigen ist.

Ohne spezieller auf elektrotechnische Fragen einzugehen, mögen zur Verdeutlichung dieser wichtigen Verhältnisse folgende Grundtatsachen im Erinnerung gerufen werden:

Ein elektrischer Strom erzeugt ein Kraftfeld, welches elektromagnetische Wirkungen ausübt, umgekehrt wirkt jedes elektromagnetische Kraftfeld auf stromdurchflossene Leiter ein. Das beim Einschalten eines Stromes auftretende Kraftfeld wirkt auf den Leiter, der es erzeugt, zurück und zwar dem Strom entgegen. Das beim Ausschalten des Stromes abnehmende Kraftfeld wirkt in Richtung des Stromes, bildet in dem Leiter einen „Extrastrom“ (welcher bekanntlich den Öffnung funken beim Stromausschalten am Schalthebel überfährt). Diese Bremsmechanismus nennt man Selbstinduktion.

Ein Wechselstrom, welcher seine Stärke und Richtung fortlaufend ändert, erzeugt demgemäß auch wechselnde Kraftfelder, welche auf den Wechselstromleiter selbst zurückwirken und zur Folge haben, daß die Erreichung der Maximalwerte der Spannung verzögert wird. Die Phase wird also infolge der Selbstinduktion verschoben.

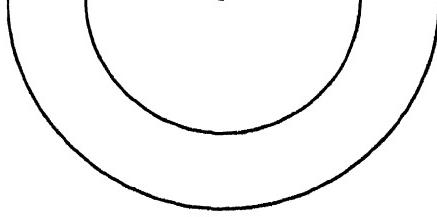


Abb. 21

Man kann die Momentanwerte der Spannungen eines Wechselstromes durch Projektion eines rotierenden Vektors, von der Größe des Maximalwertes der Spannung, darstellen, dessen Winkelgeschwindigkeit eine solche

ist, daß er bei einem Polwechsel 180, also bei einer ganzen Welle 360 Grad zurücklegt. Stellt man die Momentanwerte der Stromstärke in analoger Weise dar, so wird die Wirkung der Selbstinduktion darin zum Ausdruck kommen, daß beide Projektionen zeitlich gegeneinander verschoben sein werden, daß die letztere um einen Winkel φ zurückliegen wird, dessen Kosinus das Maß für die Phasenverschiebung bildet. (Abb. 21)

Die Größe der Selbstinduktion ist von der Form des Leiters und der Anordnung seiner (aufeinander einwirkenden) Teile, der Anordnung zu fremden Leitern und Kraftfeldern abhängig, sie ist proportional dem „Selbstinduktions-Koeffizienten“ L , ferner proportional der Änderung der Stromstärke in der Zeiteinheit $\frac{di}{dt}$ (also der Frequenz oder der Periodenzahl des Wechselstromes.)

Während die Starke eines Gleichstromes nach dem Ohmschen Gesetz durch die Gleichung

$$a) \quad i = \frac{e}{w}$$

(wo w den elektrischen Widerstand darstellt), gegeben ist, wird mit Rücksicht auf die Selbstinduktion zur Herstellung der Stromstärke i bei Wechselstrom eine etwas höhere Spannung $e + ei$ aufzuwenden sein, die vorige Gleichung a ist somit durch folgende zu ersetzen

$$b) \quad i = \frac{e + ei}{w}$$

womit

$$ei \sim -L \frac{di}{dt}$$

(für selbstinduktionslose Leitungen — $L = 0$ — werden die Gleichungen a und b identisch, ebenso für konstanten Strom — $\frac{di}{dt} = 0$)

Erhöht man die Spannung nicht, so wird die erzielte Stromstärke entsprechend geringer, man kann also mit derselben Maschinenspannung nicht denselben Effekt erzielen, wie bei Gleichstrom, sondern muß größere Maschinen zur Erzielung gleich großen Effektes verwenden

Die für Gleichstrom geltende S. 3 angeführte Gleichung

$$Q = 0,24 \text{ Watt} = 0,24 \cdot e \cdot i$$

ist durch die Gleichung

$$Q = 0,24 \text{ Watt} \cdot 0,24 \cdot e \cdot i \cos \varphi$$

zu ersetzen. Aus der gleichen Wattzahl entsteht die gleiche Warmemenge, der Energieumsatz ist nach wie vor quantitativ, aber der Effekt ist geringer, wenn $\cos \varphi$ nicht gleich 1, φ also größer ist wie 0.

Zur Ablesung verwendet man Wattmeter als Meßinstrumente, welche Watts, also den Effektivwert angeben. Für die Abmessungen der Leitungen ist das Produkt $e \cdot i$ maßgebend, für die wirkliche Leistung das Produkt $e \cdot i \cos \varphi$. Ein schlechter Leistungsfaktor (niedriger $\cos \varphi$), bedingt also teurere Maschinenanlagen und Leitungen. In praktischen Fällen bewegt sich der $\cos \varphi$ in den Grenzen 0,6 und 0,8.

Während ein Einphasenwechselstrom, wie der Gleichstrom nur eine Hin- und Rückleitung erfordert, braucht man beim Dreiphasenstrom drei Leitungen.

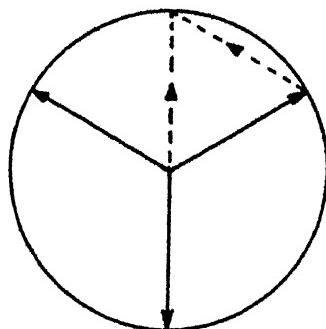


Abb. 22

Die Momentanwerte der Spannungen können abermals durch eine Vektorprojektion dargestellt werden, und zwar von drei Vektoren, welche um je 120 Grad gegeneinander verschoben sind. Diese Vektoren stellen die Richtungen der Strome dar. Addiert man die Strome geometrisch, wie dieses auf Abb. 22 dargestellt ist, so findet man, daß die geometrische Summe zweier der drei Stromvektoren immer dem dritten Vektor gleich und entgegengesetzt ist. Die eine Stromleitung kann also immer als Rückleitung der von den zwei andern Leitungen geführten Strome angesehen werden, vorausgesetzt, daß die Phasen gleich sind.

Die Unterschiede der Stromgattungen kommen auch in der Effektgleichung zum Ausdruck, welche bei Dreistrom die Form annimmt:

$$Q = 0,24 \text{ Watt} \cdot 0,24 \sqrt{3} \cdot e \cdot i \cdot \cos \varphi.$$

C. Schaltungen.

Die Schaltungen, welche für Gleichstrom in Anwendung kommen, können alle auch bei Einphasenwechselstrom verwendet werden. Hier wie dort kann man mit einem, oder auch mit mehreren Elektrodenpaaren im Olenkörper arbeiten.

Laßt man den Ofen nur mit zwei Elektroden laufen, so können beide fix, beide beweglich sein, oder es kann die eine fest und die andere beweglich angeordnet werden.

Mit zwei fest angeordneten Elektroden arbeitet man nur bei Widerstandserhitzung, bei welcher man die Elektroden durch die Ofenwand führt (z. B. Abb. 1).

Verwendet man zwei bewegliche Elektroden, so ordnet man sie am häufigsten beide vertikal an, läßt sie in den Olen herabhängen und reguliert sie an den Aufhängestellen einzeln, oder beide auf einmal (s. Abb. 23). Nur bei Strahlungsöfen mit Lichtbogen führt man beide regulierbare Elektroden in nahezu horizontaler Lage in den Ofenraum ein (s. Abb. 13).

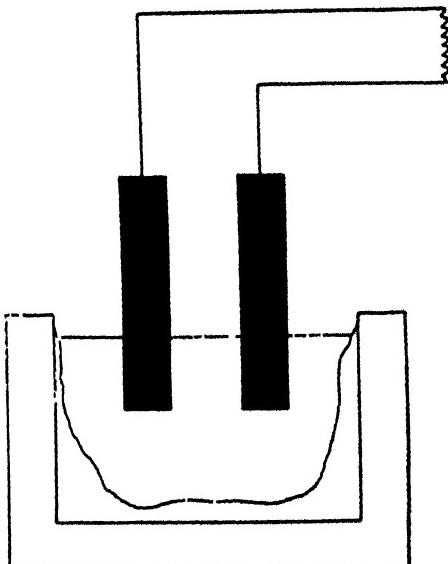


Abb. 23.

Ist die eine Elektrode beweglich, die andere fest angeordnet, so wählt man als letztere gewöhnlich den Ofenboden, oder eine auf oder in dem Boden vorgesehene Elektrode, während man die regulierbare Elektrode vertikal von oben in den Ofen hängen läßt (vgl. Abb. 17).

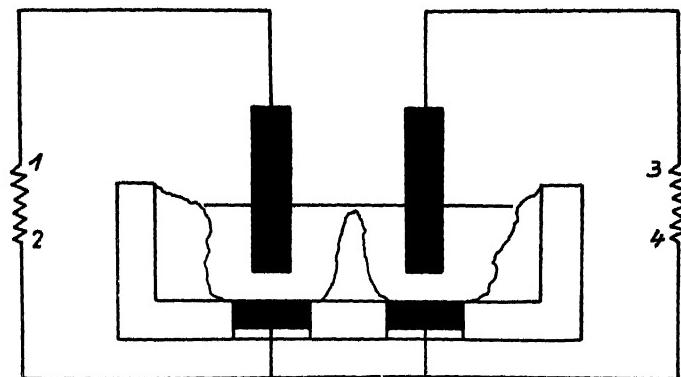


Abb. 24

Ordnet man mehrere Elektrodenpaare an, so ähnelt die Anordnung derjenigen, welche man gewinnen würde, wenn man zwei oder mehrere Öfen, deren jeder nur mit einem Elektrodenpaar ausgerüstet ist, zunächst ganz eng aneinanderrücken, um dann die Trennungswände zu beseitigen.

Bei Zweiphasenstrom, welcher freilich fast nie praktisch zur Anwendung kommt, kann man folgende vier Schaltungen anwenden.

Zwei regulierbare Elektroden und eine oder zwei Bodenelektroden (Abb. 24)

Drei regulierbare Elektroden, deren eine als Verbindungsglied dient, den doppelten Strom aufnimmt, und auch doppelt so groß dimensioniert werden muß, wie die zwei andern (Abb. 25).

Zwei oder mehrere regulierbare Elektrodenpaare (Abb. 26.)

Endlich die von Scott ersonnene und nach ihm benannte Schaltung, welche dazu dient, mit Zweiphasenstrom einen dreierdigten Ofen zu be-

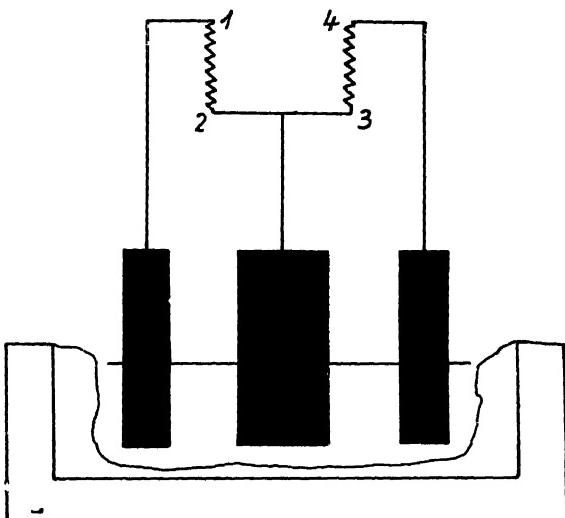


Abb. 25

treiben (Abb. 27), oder einen Zweiphasenofen an Dreiphasengeneratoren, oder -Transformatoren zu schließen, Abb. 28 stellt die eigentümliche Form dar, welche der Lichtbogen bei dieser Schaltung annimmt, sie entspricht ungefähr derjenigen eines magnetisch nach unten ausgeblasenen Bogens (vgl. Abb. 12, Seite 13).

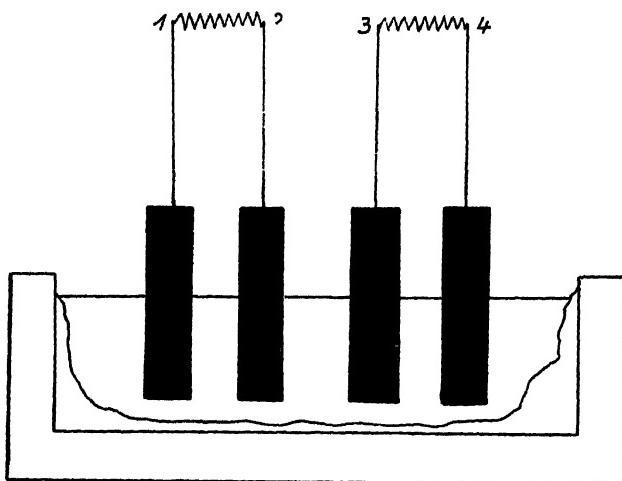


Abb. 26

Abb. 19, Seite 17 zeigt eine Anwendung bei einem Induktionsofen.

Bei Anwendung von Dreiphasenstrom kommen zwei verschiedene Schaltungsweisen in Betracht, die „Sternschaltung“ u. die „Dreieckschaltung“ (welche man auch „Netzschaltung“ nennt).

Bei der Sternschaltung werden die Enden der Spulen im Stromerzeuger oder im Stromverbraucher in einem Knotenpunkt, dem Nullpunkt, vereinigt (von welchem auch

eine Nebenleitung abgezweigt werden kann, Abb. 29-31). Von den Spannungen, welche im System auftreten, nennt man die Spannung,

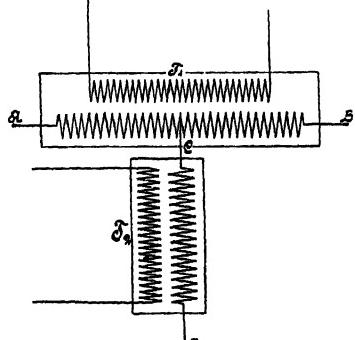


Abb. 27.

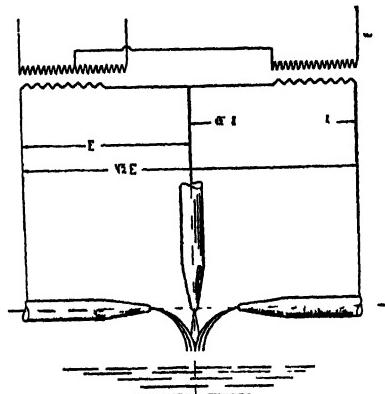


Abb. 28.

welche zwischen dem Nullpunkt und dem Generator oder den Motorklemmen herrscht, also die Spannungen $N - a_1$, $N - a_2$, $N - a_3$, die untereinander gleich sind (und die man gleich E setzt), die Phasenspannung, die Spannungen, welche zwischen den einzelnen Generatorklemmen, bez. zwischen den Leitungen herrschen, also die Spannungen $a_1 - a_2$, $a_2 - a_3$, und $a_3 - a_1$ die verketten, oder die Netzspannungen (E). Sie geben uns nämlich die

im Netz zwischen zwei Leitern auftretende Spannung an. Die Phasenströme sind den in den Leitungen fließenden Strömen bei dieser Schaltung gleich, die zwei Spannungen stehen im Verhältnis

$$E = 2e \sin 60^\circ = \sqrt{3} \cdot e$$

Bei der zweiten Schaltungsweise, der Netzschaltung, oder Dreieckschaltung, sind die Spulen hintereinander geschaltet und die Vereinigungspunkte der Generatorenäulen werden an die Leitungen geschlossen (Abb. 32, 33). Bei dieser Schaltung sind Phasenspannung und Netzzspannung einander gleich, dagegen sind die Intensitäten der Phasenströme (1) und der Netzzströme (I) verschieden und zwar entspricht ihr Verhältnis der Relation

$$I = \sqrt{3} \cdot i$$

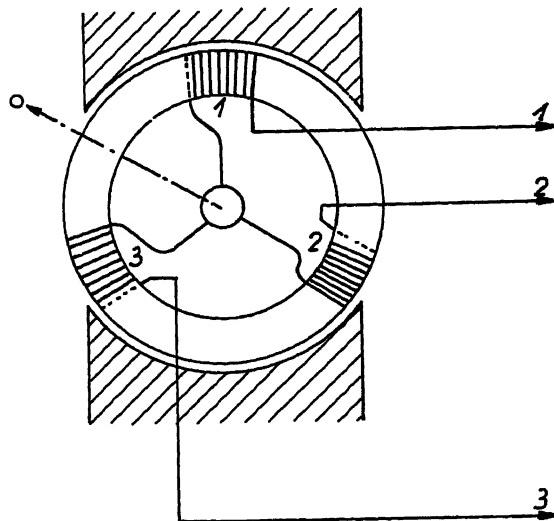


Abb. 29

Die folgenden Skizzen zeigen schematisch an, wie man beide Schaltungsarten beim Betriebe elektrischer Öfen anwenden kann

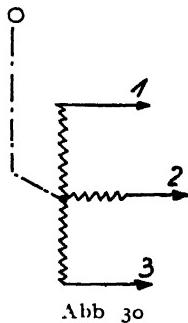


Abb. 30

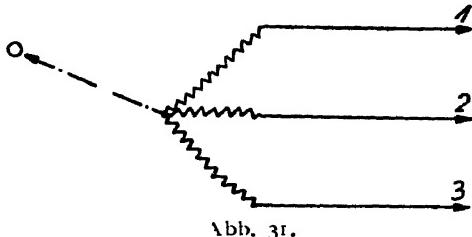


Abb. 31.

Abb. 34 und 35 zeigen Öfen mit Sternschaltung, die eine mit, die andre ohne Nullverbindung.

Die Abb. 36 und 37 versinnlichen hingegen die Anwendungen der Dreieckschaltung mit oder ohne Bodenelektrode

Fig. 38 endlich den Nathusius-Ofen in welchem 2 (evtl. auch mehrere) Elektroden derselben Polarität in einem Ofen vereinigt werden

Durch diese Schaltung sucht man eine selbsttätige Regelung des Ofens (an Stelle der teuren automatischen Regler der Elektroden) zu erzielen,

verwendet dazu wohl auch einen Zusatz-Transformator (Abb. 30). In der Tat zeigt ein Blick auf die Figur, daß die vielen Zweigwege, welche dem Strom innerhalb der Charge offen stehen, einen Ausgleich bei Störungen eintreten lassen können.

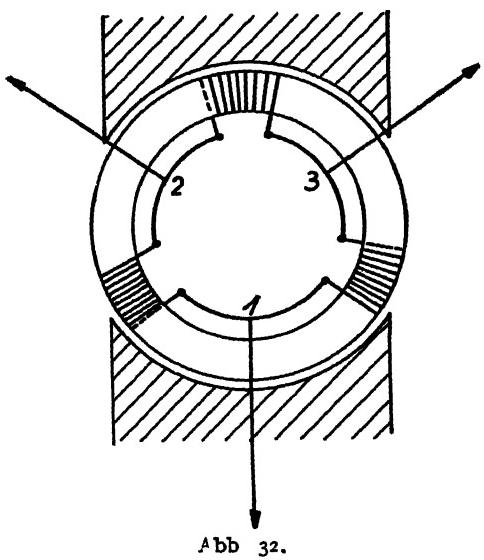


Abb. 32.

Ein schematisches Diagramm, das die Ausgangsspannungen darstellt. Es zeigt zwei parallele, wickelartige Linien, die von einem gemeinsamen Nullpunkt aus zu den Enden 1 und 3 führen. Der Pfeil 2 weist in die gleiche Richtung wie der Pfeil 1, was auf eine gleichphasige Spannung hindeutet.

Abb. 33.

Die vielen Möglichkeiten, welche die Verwendung von Wechselstrom oder Drehstrom erschließt, der Umstand, daß sich alternierende Ströme leicht trans-

formieren lassen, während Gleichstrom nur mit rotierenden Umformern umzuwandeln ist, lassen es erklärlich erscheinen, daß allgemein Wechselstrom für den Betrieb elektrischer Öfen vorgezogen wird. Wechselstrommaschinen sind auch etwas billiger wie Gleichstrommaschinen, die Transformatoren lassen sich leichter in Ofennähe aufstellen, wie etwa eine Gleichstromdynamo, man kann deshalb kurzere Leitungen für die Starkstromträger wählen usw. Das sind alles Vorteile von solchem Gewicht, daß ihnen gegenüber die Nachteile, welche mit der Phasenverschiebung usw verbunden sind, völlig in den Hintergrund treten.

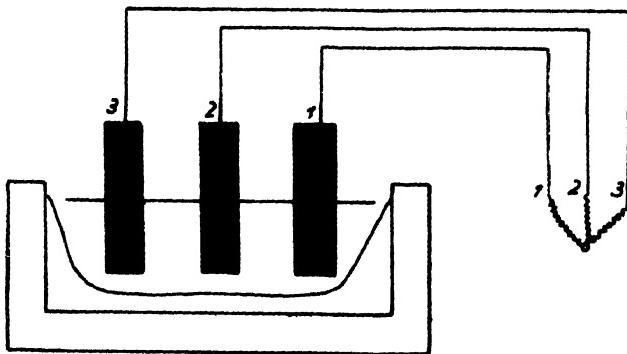


Abb. 34.

D. Die Elektroden, ihre Einführung in den Ofen und ihr Anschluß an den Leitungskabel.

1. Allgemeineres.

Die Elektroden bilden einen der wichtigsten Bestandteile der elektrischen Ofen. Von ihrer Haltbarkeit und ihrer gleichmäßigen Beschaffenheit hängt in der Mehrzahl der Fälle der gute Gang der Operationen ab. Den hohen Anforderungen, welche man in erster Linie an ihre Leitfähigkeit, ihre chemische und mechanische Widerstandskraft stellt, entspricht künstliche Kohle bzw. Graphit in den meisten Fällen am besten, doch müssen in anderen Fällen (z. B. als Elektroden für Hochspannungslichtbögen), Metalle gewählt werden und als solche eignen sich dann Kupfer oder Eisen am besten.

Das wichtigste Material für die Elektrodenherstellung bilden die künstlichen Kohlen, welche in Spezialfabriken hergestellt werden und gegenwärtig schon in hohen Qualitätsgraden und in großen Dimensionen (die größten Elektroden in den Ausmaßen $500 \times 500 \times 2000$ mm), geliefert werden können. Während man früher mit einer Belastungsmöglichkeit von höchstens 3—4 Ampère pro qcm rechnen mußte, lassen die neuen Elektroden Belastungen von 5 Ampère pro qcm zu.

Bei allzu hoher Belastung (8—10 Ampère pro qcm) geraten sie freilich in Rotglut. Lichtbogenelektroden werden an ihrem einen Ende Temperaturen von etwa 3000 Grad ausgesetzt, an ihrem andern Ende

gewöhnlich wassergekühlt und sie schßen sich bis auf ca. 50 bis 60 cm Länge aufbrauchen lassen. Auf diese geringe Länge müssen sie also einen Temperaturabfall von nahezu 3000 Grad ertragen, das bildet eine harte Probe für das immerhin etwas spröde Material!

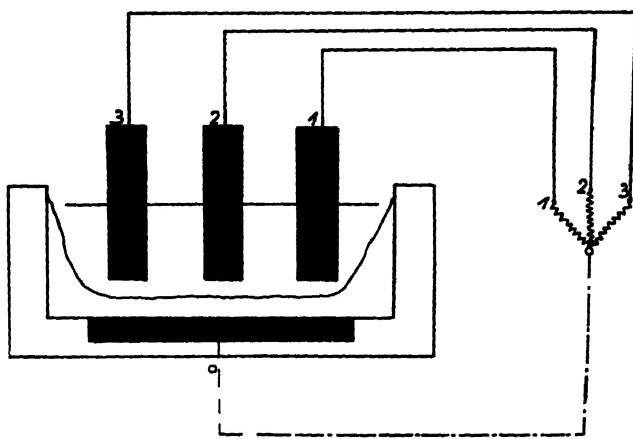


Abb. 35.

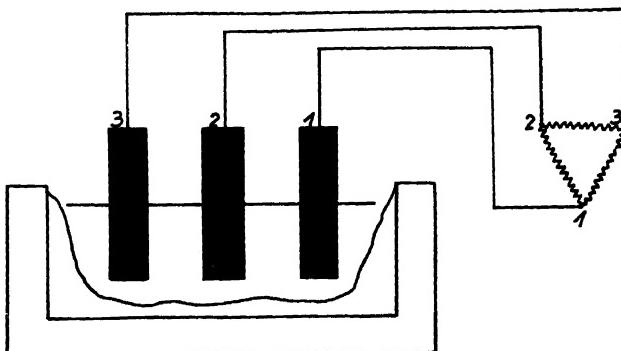


Abb. 36.

Bei Erhitzung werden die Elektroden durch Joulesche Wärme sowohl, wie durch Wärmeleitung ausgesetzt, beide dieser Erhitzungsarten verbraucht Energie, welche für den beabsichtigten Prozeß verloren geht. Die Größe dieser Verluste, welche in ungünstigen Fällen 15% des Gesamt-Energie-Verbrauches erreichen können, hängt von der Dimensionierung der Elektroden, ihrer Einführungstform, ihrer Länge und der Natur ihres Materials ab. Eine zwecklose Vergrößerung der Länge bedingt eine Verringung des Wirkungsgrades, weil der unnötig hohe Spannungsverlust in der Elektrode dann einen größeren Energieanteil in Joulesche Wärme umsetzt, welche die Elektrode in zweckloser Weise außerhalb des Heizherdes erwärmt. Zu kurze Elektroden erhöhen hinwiederum

die eintretenden Wärmeverluste durch Leitung, weil sich dann die besser leitenden Stromzuführungen, Fassungen usw. den heißen Teilen des Ofens starker nähern und mehr Wärme wegführen.

Ebenso ist es ungünstig, unnötig große Elektrodenquerschnitte zu verwenden (also mit allzu geringer Strombelastung des Elektrodenquerschnittes zu arbeiten), weil die Wärme-Leitungsverluste dann unverhältnismäßig schneller ansteigen als die Ersparnisse an Spannung. Bei welcher Elektrodenlänge u. Elektrodenbelastung das Optimum liegt, entscheidet in erster Linie die Natur des Elektrodenmaterials, in zweiter Linie aber auch die Konstruktion und Eigenart des Ofens.

Möglichst hohe elektrische Leitfähigkeit mit möglichst geringer Wärmeleitung im Elektrodenmaterial verbinden zu können, wäre für die Wärme-Ökonomie des Ofens sehr zu wünschen, aber im allgemeinen wachsen und fallen beide Eigenschaften zugleich. Immerhin gibt es darin auch Unterschiede. So leitet der künstliche Graphit den elektrischen Strom etwa 2,25 mal so gut, wie Durchschnitts-Elektrodenkohlen, während seine Wärmeleitfähig-

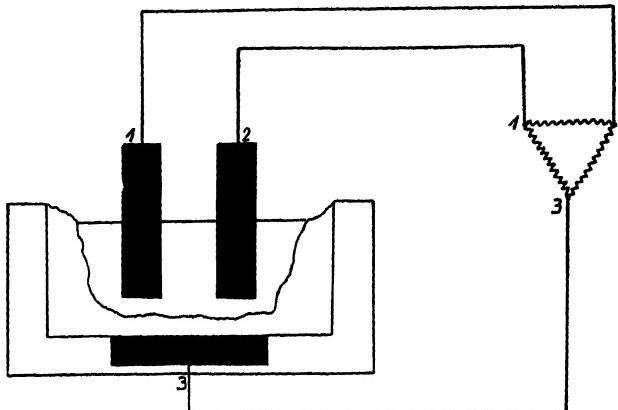


Abb. 37.

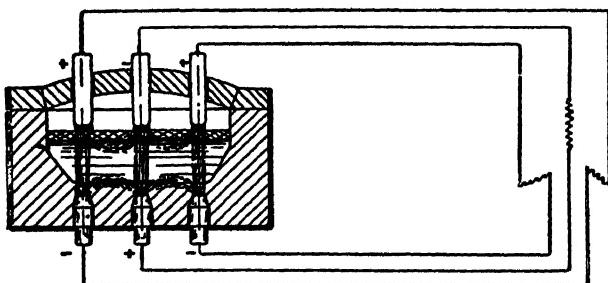


Abb. 38

keit bei hohen Temperaturen etwa zehnmal so groß ist, wie diejenige der Kohlen. Berücksichtigt man aber, daß die höhere Leitfähigkeit des Graphits die dreifache Strombelastung der Kohle zuläßt, so daß man für gleiche Leistung Elektroden verwenden kann, deren Querschnitt nur ein Drittel mißt, so findet man das Verhältnis der abgeleiteten Warmemengen etwa 3.3 I., welches nicht so sehr verschieden ist vom Verhältnis der Leitfähigkeiten.

Was die Graphitelektrode besonders in Lichtbogenöfen mit gewöhnlichen künstlichen Kohlen weniger konkurrenzfähig macht, ist nicht so sehr dieses Moment, als der viel höhere Preis des Graphits, welcher in diesem Falle durch

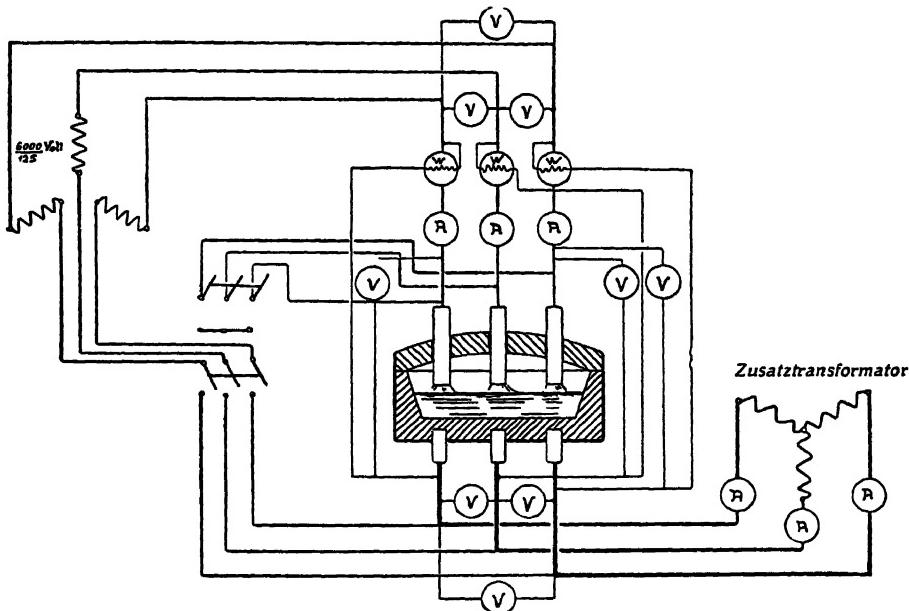


Abb. 39.

seine größere Widerstandskraft nicht genug ausgeglichen wird, ferner der Umstand, daß man Graphit nicht in ebenso großen Stücken herstellt, wie künstliche Kohlen.

Allerdings sinkt die Qualität der künstlichen Kohlen im allgemeinen mit dem Format der Elektroden, weil die größeren Blöcke schwerer gleichmäßig zu behandeln sind, weil die Pressung, die Erhitzung usw. bei der Behandlung nicht gleichmäßig bis in die innersten Teile dringt usw. Während der Verwendung im Ofen verbessert sich freilich die Qualität der Kohlen, weil die starke Erhitzung, der sie dabei bis ins Innerste ausgesetzt werden, eine Nachbehandlung bedeutet, welche die Erzeugungsfehler an den heißen Enden zum Teil ausgleicht, auch gehen die Kohlen bei hoher Temperatur (allerdings erst im Temperaturgebiete von über 2000 Grad), teilweise in Graphit über und leiten dann besser. Dennoch kann man Kohleelektroden von größerem Querschnitt nur mit kleineren Stromdichten beladen, als Kohleelektroden gleicher Qualität von kleinem Querschnitt.

Dies allein schon (neben dem Umstand, daß gute Kohlenelektroden für viele Zwecke durch lange Zeit nicht in hinreichend großen Dimensionen hergestellt werden konnten, daß man große Elektroden aus einem Stück hatte herstellen können), hat dazu geführt, daß man die Elektroden aus einem Bündel prismatischer Kohlenstäbe zusammengesetzt hat. Man verwendete früher meist Kohlenstäbe vom Querschnitt 10×10 cm dazu, dann, als man größere Elektroden zur Anwendung brachte als bisher, zu deren Zusammensetzung man allzuviiele Stücke von so kleinem Querschnitt gebraucht hätte, und als die Elektrodenfabrikation schon nennenswerte Fortschritte gemacht hatte und bedeutend stärkere Elektroden in gleich guter Qualität lieferte, ging man zu größeren Querschnitten der einzelnen Stücke über. Heute erreichen die Teilkohlen Querschnitte von 25×25 cm (in einzelnen Fällen sogar 50×50 cm)

In den Bündeln wurden die Elektroden entweder durch einen gemeinsamen Kopf, welcher die Summe der Stäbe umfaßte und zusammenhielt, vereinigt, oder auch auf ihrer ganzen Länge fest miteinander verbunden. Unterlagen sie einem geringen Verschleiß, so konnte man auch Metallplatten (z. B. Kupferbleche) zwischen ihre einzelnen Prismen schieben, um bessere Stromleitungen zu erzielen (siehe z. B. den Carborundum-Ofen).

Dem Verschleiß unterliegen die Elektrodenkohlen infolge Bruch, Oxydation ihrer heißen Teile an der Luft, oder andern chemischen Angriffen (meist gleichfalls Oxydation, aber auch Auflösung u. dgl.) durch den Einsatz, endlich durch Verdampfung oder Zerstaubung im Lichtbogen.

Die Verluste durch Bruch können sehr bedeutend und sehr unangenehm werden, weil die im Ofen verbleibenden Bruchstücke den Prozeß erheblich storen und zur Betriebsunterbrechung führen können. Brüche kommen um so leichter vor, je schwerer die Elektroden sind, horizontal eingesetzte Elektroden sind größerer Bruchgefahr ausgesetzt, als vertikal hängende, deshalb geht man der horizontalen Einführung großer und gar beweglicher Elektroden gern aus dem Wege.

Beim Erhitzen der Kohlen tritt ihre Schichtenstruktur, welche sie infolge der bei ihrer Herstellung angewandten Pressung besitzen, dadurch zu Tage, daß sie nach Schichten abblättern und schließlich an einer solchen Stelle reißen. Diese Erscheinung tritt um so starker in den Vordergrund, je geringer die Qualität der Kohle ist.

Auch die chemischen Angriffe sucht man durch Verbesserung der Qualität der Kohlen und rationelle Betriebsleitung, welche z. B. den Kontakt glühender Kohlenteile mit der Luft auf ein Minimum beschränken, herabzusetzen, auch durch Regelung der Beschickung und ihrer Bestandteile, z. B. durch Lokalisierung größerer Mengen von Beschickungskohle in unmittelbarer Umgebung der Elektroden usw. Freiliegende Elektrodenoberflächen schützt man wohl auch durch Ummantelung mit Eisenblech, Zement, Zement-Asbest-Schichten, auch durch Drahtnetz, auf welches man Lehm aufträgt u. dgl. m., gegen den Luftangriff.

Beim häufigen Regulieren der Stellung der Elektroden hilft allerdings eine solche Ummantelung nicht viel, weil beim Senken der Elektroden die Ummantelung erst im Ofen zerstört wird, dann beim Heben der Elektrode ein

hellglühender Teil derselben trotzdem wieder mit dem Luftsauerstoff in Berührung tritt und verbrannt wird. Der Elektrodenabbrand kann demnach nur bei gleichzeitiger guter Betriebsführung verringert werden, welche ein häufiges Heben und Senken der Elektroden zu vermeiden verstehet



Abb. 40.

Auch der Teil des Elektrodenverbrauches, welcher auf Verdampfung und Zerstäubung zurückzuführen ist, nimmt mit steigender Qualität der Kohle bis zu gewissem Maße ab. Er ist natürlich in Lichtbogenöfen etc. par. am größten, weil in denselben, selbst dann, wenn die Lichtbogenerhitzung in größerem Umfange mit einer Widerstandserhitzung gepaart wird, stets an den Kohlen-Temperaturen von 3000 Grad und darüber auftreten. Selbst wenn der Ofenprozeß nur eine viel niedrigere Temperatur erfordert und wenn die Temperaturen im Heizherd die Grenze von etwa 2400 Grad nicht überschreiten, herrschen unmittelbar an der Elektrodenoberfläche, und wenigstens in der, oft nur millimeterdicken Gas-Schichte, die der Strom in Lichtbogenform durchsetzt, Temperaturen, welche zum Verdampfen und Bedingen, welche zum Zerstauben von Kohleteilen wohl hinreichen

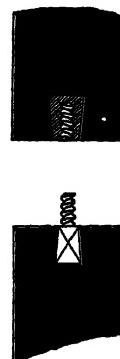


Abb. 41

Um die Elektrodenstümpe, welche von den Elektroden zurückbleiben, noch für Elektrodenzwecke weiter benutzen zu können, hat man es versucht, die Kohle immer wieder aneinanderzustückeln, eine „Elektrodenkette“ aus ihnen zu bilden, welche bis zum letzten aufgebraucht werden kann.

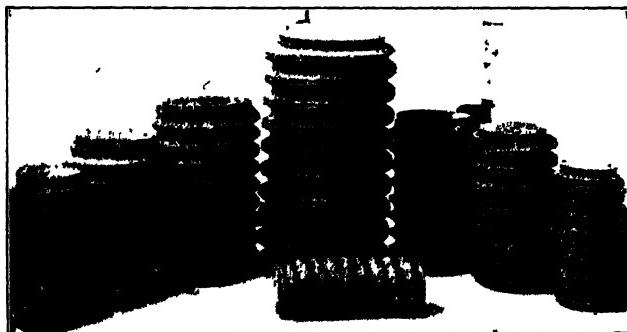


Abb. 42

Und dies gelingt auch in gewissen Fällen. Die Abb. 40—45 versinnlichen, in welcher Art die Verbindung durchgeführt werden kann. Als Bolzenmaterial verwendete man dabei in den Elektrodenteilen, welche in den Ofen reichen, vorzugsweise Graphit. Eine Bearbeitung kann freilich nur an Elektrodenmaterialien vorgenommen werden, welche nicht zu hart und sprode sind, sich also in ihren Eigenschaften den Elektroden aus künstlichem Graphit mehr oder weniger nähern. Jede Bearbeitung ist teuer, unbequem und unsicher, deshalb verdient die Kettenbildung nach Abb. 40 den Vorzug, weil

sie eine Nachbearbeitung bei Verwendung entsprechend geformter Fassungen überflüssig macht. Analoge Verkettungen stellen die Plamawerke mit Schraubkopfen oder konischen Schraubköpfen her („Annupeln“) Abb. 42—45.



Abb. 43

praktisch zu bilden, bzw. zu erneuern. Ein Auskunftsmitte beim Arbeiten mit kleineren oder mittelgroßen Einheiten, tragt dieses Expediv doch allzusehr den Charakter eines Notbehelfes, um sich beim Arbeiten in ganz großen Dimensionen allgemein durchsetzen zu können



Abb. 44

2. Elektrodenfassungen.

Ein wichtiges Detail bildet die Anschlußweise der Elektroden an die Stromleitungen. Die hierfür vorgeschlagenen Konstruktionen bilden Legion, es können hier nur die allerwichtigsten Typen herausgegriffen werden.

Die Befürchtung, daß bei der zuletzt erwähnten Kettenbildung an den Verbindungsstellen Kontaktfehler, größere Spannungsverluste usw. eintreten würden, hat sich in der Regel nicht bewahrheitet, weil die Kohlenstücke bei hoher Erhitzung wieder zusammenbacken und zusammenbrennen, was die Festigkeit der Verbindung erhöht und den Kontakt verbessert

Je komplizierter allerdings ein Elektrodengefüge ist, aus je mehr einzelnen Teilen die Elektrode zusammengesetzt wird, je ungleichmäßiger die Abnutzung der einzelnen Teile erfolgt, desto schwieriger ist die Elektrodenkette

Die einfachste Form derselben besteht darin, bei Elektroden, welche sich hinreichend gut mechanisch bearbeiten lassen, Metallbolzen in die Enden einzuschrauben und diese entweder direkt an die Kabel zu schließen (Abb. 46), oder mit ihrer Hilfe Leitungsbleche an die Elektrodenköpfe zu pressen. Um die Verbindung mit der Leitungsschiene zu erleichtern kann man die Kopfschrauben gemäß Abb. 46a formen. Aber diese Ausführung hat sich selten bewährt. Metallbolzen, welche in Graphit eingeschraubt werden, geben zwar mit diesem guten Kontakt und können oft wiederverwendet werden. Je harter und sproder aber die verwendete Kohlensorte ist, desto schwerer erhält man eine gute Schraubenverbindung. Bei schlechtem Kontakt bilden sich aber an den Schraubengängen kleine Lichtbögen aus, welche Schraubengänge abschmelzen, die Form der Bolzen verändern, ihre Wiederwendung erschweren oder ausschließen usw. Diese

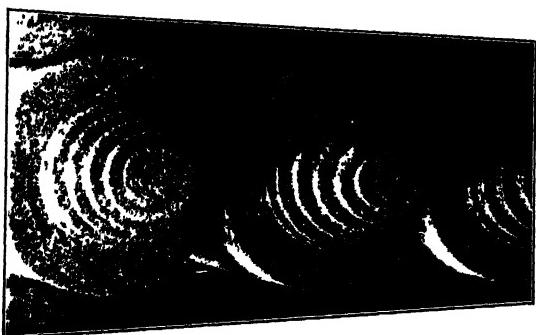


Abb. 45

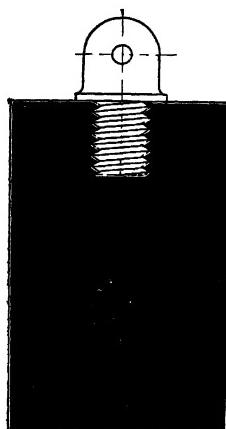


Abb. 46

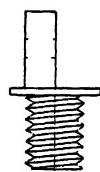


Abb. 46a

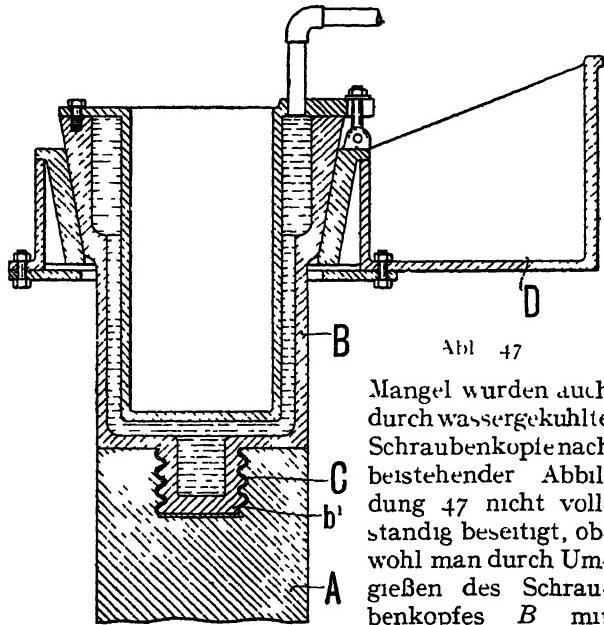


Abb. 47

Mangel wurden auch durch wassergekühlte Schraubenköpfe nach bestehender Abbildung 47 nicht vollständig beseitigt, obwohl man durch Umgießen des Schraubenkopfes **B** mit

leichtschmelzenden Legierungen **C** eine bessere Verbindung mit der Kohle herzustellen suchte (**D** dient als Führung beim Regulieren der Elektrodenstellung).

Noch weniger befriedigt diese Verbindung dann, wenn die Elektroden, wie das bei vertikaler Einführung die Regel ist (und in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle werden ja die Elektroden vertikal von oben in den Ofenraum eingehängt), an den Verbindungsstellen aufgehängt werden sollen, weil sich dann die Bolzen, welche (wenigstens zeitweise) das volle Elektrodengewicht tragen müssen, losreißen. Um dies zu verhindern, wendet man dann wohl Gewindenippel mit Tragbolzen (Abb. 48) an, oder (was bei weitem vorzuziehen ist) Tragbolzen, welche von der Stromleitung unabhängig sind; aber die Anordnung wird dadurch komplizierter und erfordert eine vorherige Bearbeitung der Elektroden, oder die Herstellung derselben in bestimmten komplizierteren Formen

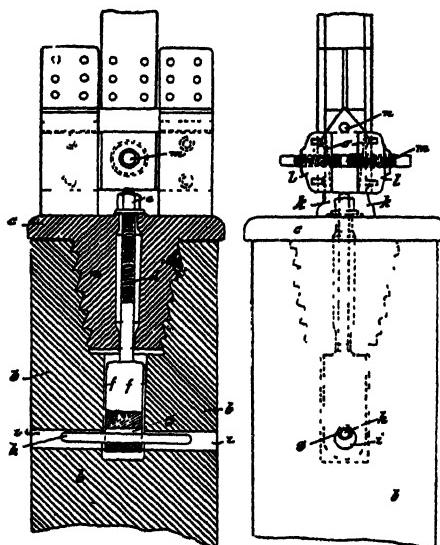


Abb. 48

Kappen, welche die Elektrodenenden umfaßten (Abb. 49) wurden auch verwendet, man goß sie wohl an die Enden oder verband sie mit denselben durch leichtschmelzende Legierungen, aber der Kontakt war meist kein guter.

Im allgemeinen bevorzugt man daher Elektrodenfassungen, welche den Kontakt durch angepreßte Flächen vermitteln und eventuell mit Tragbolzen versehen sind.



Abb. 49

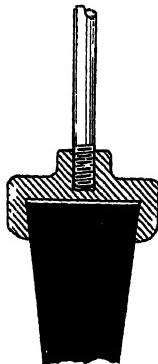


Abb. 50.

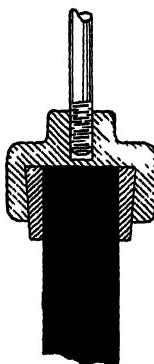


Abb. 51

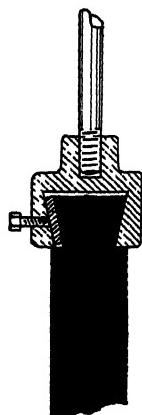


Abb. 52

Eine der ältesten Formen bildet die Schwalbenschwanz-Fassung (Abb. 50), die zwar einfach ist, aber, besonders bei kleinen Elektroden, auch nicht dauernd befriedigt. Um guten Kontakt zu erzielen, muß man sie (unter Zwischen-

legung von Kupferdrahtgewebe, Metallfolie oder Verwendung eines Graphitkittes) durch Anziehen von Schrauben (die nach Erwärmung nachzuziehen sind) fest an die Kohlenenden pressen (siehe Abb. 51 u. 52), und dies hat zur Folge, daß der Schwabenschwanz, oder Teile desselben früher oder später abspringen. Wenn sich die Fassung im Gebrauch verzogen hat, wird die Berührungsfläche ungleichmäßig, und ein Anpassen oder Nacharbeiten der Fassung ist nicht leicht.

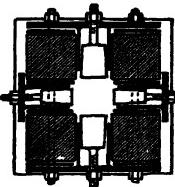


Abb. 53

In dieser Hinsicht ist eine Fassung, wie sie auf Abb. 51 dargestellt ist, besser, weil die flach an die Seitenenden der Elektrode angepreßten Backen-Platten schwer zu Elektrodenbrüchen führen und sich schwerer verziehen; doch ist der

Kontakt trotzdem nicht immer ein guter (wenn ein Anpassen hier auch leichter auszuführen ist) und die Stromdichte verteilt sich (wie bei der Schwabenschwanz - Fassung) nicht

gleichmäßig über die ganze Berührungsfläche, weil die Stromlinien sich im Eisen zusammendrängen und solange wie möglich im Eisen verlaufen, so daß an den Enden der Metallbacken viel höhere Stromdichten auftreten, wie an den anderen Berührungsflächen des Metalles mit der Kohle

Bei der Konstruktion nach den Abb. 53—55 werden Kupferblechstreifen fest an die oberen, aus den Elektrodenblocken emporragenden Kohlenenden mittels Keilen angedrückt, die Enden der Kupferblechstreifen werden ihrerseits mit den Kabelenden verbunden.

Eine eigenartige Kontaktverbindung ist bei den Alby-Öfen verwendet worden (Abb. 56, 57). Es werden bei derselben Kontaktplatten *a* mittels Keilen *b* eingepreßt. Letztere lehnen sich gegen Langsschrauben *c*, welche eine Reihe quer durch die Elektrodenbündel reichender Zangen *d* vor seitlichem Ausweichen bewahrt.

Um die Stromlinien senkrecht zur Berührungsfläche Metall-Kohle verlaufen zu lassen und also eine gleichmäßige Verteilung des Stromes über die ganze Kontaktfläche herzustellen, dient die Anordnung der Abb. 58, welche zuerst von italienischen Karbidfabriken in Verwendung genommen wurde und die schon einen höheren Grad der Vervollkommenung aufweist. Wie man

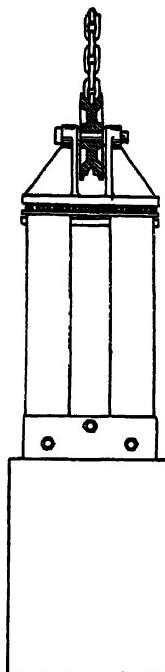


Abb. 55

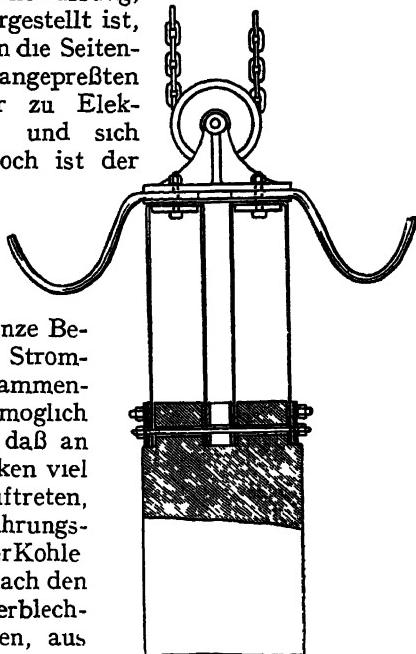


Abb. 54

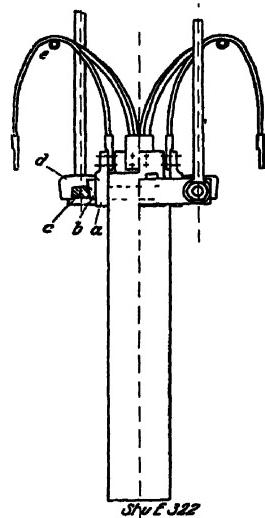


Abb. 56

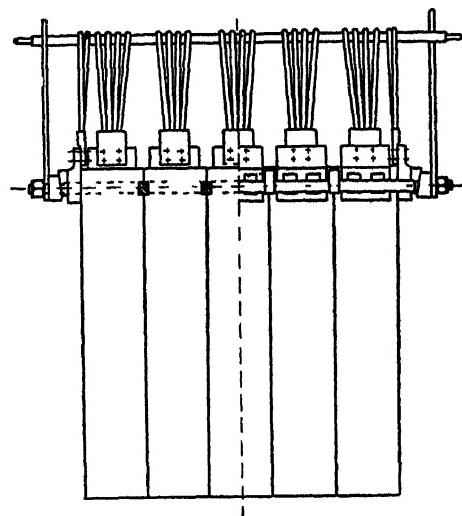


Abb. 57

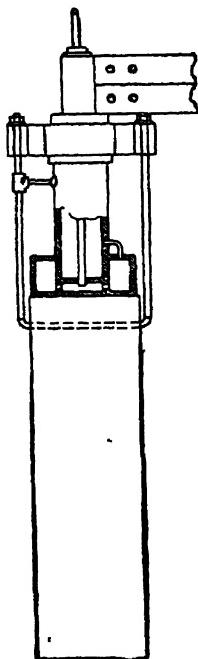


Abb. 58.

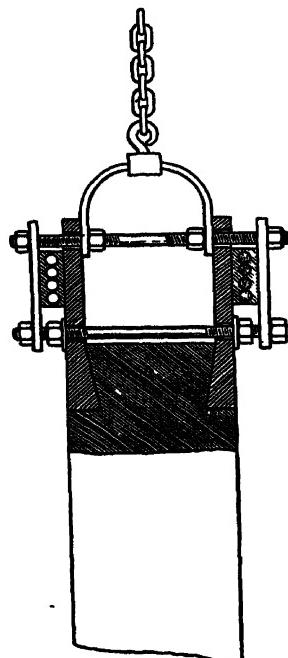


Abb. 59

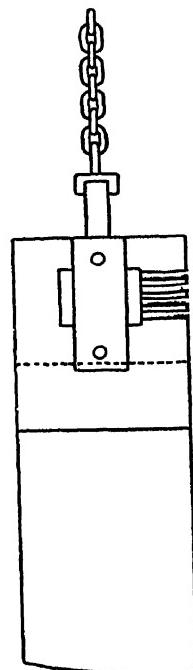


Abb. 60.

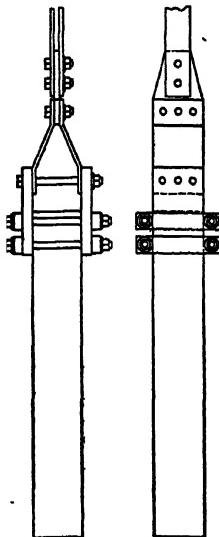


Abb 61

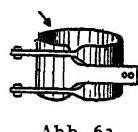


Abb 62

der Abbildung entnimmt, liegt die Stromrichtung hier senkrecht zur Kontaktfläche, die Stromlinien laufen an keiner Stelle der Metallfassung parallel mit der Elektrodenkohle. Die Elektroden werden durch einen unabhängigen Tragbolzen getragen, der auch beim Anpassen

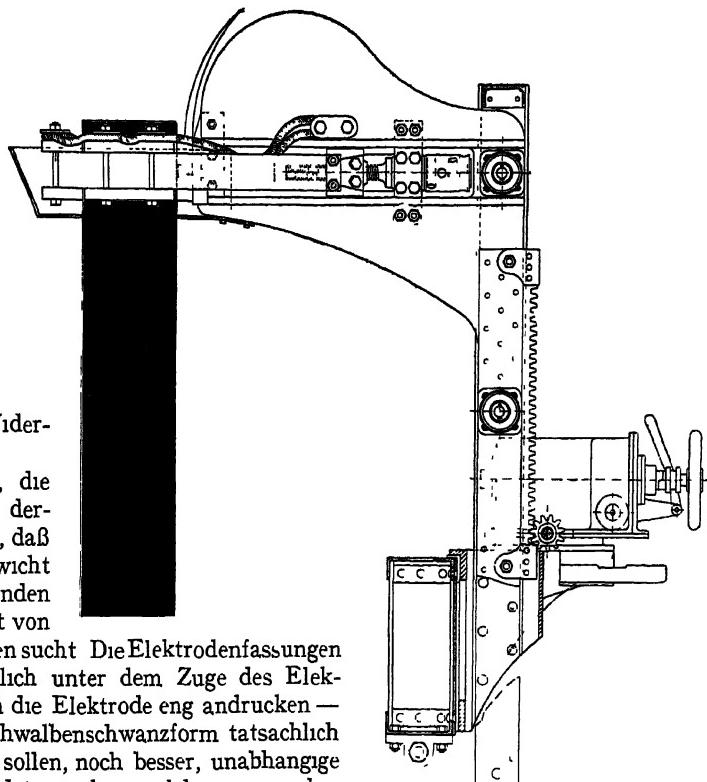


Abb 63

des Kopfes als Widerlager dient.

Wichtig ist es, die Elektrodenfassung derart zu konstruieren, daß das Elektrodengewicht die stromzuführenden Metallplatten nicht von der Kohle abzuheben sucht. Die Elektrodenfassungen sollen sich womöglich unter dem Zuge des Elektrodengewichtes an die Elektrode eng andrücken — dies ist bei der Schwalbenschwanzform tatsächlich der Fall — oder es sollen, noch besser, unabhängige Tragbolzen verwendet werden, welche eine mechanische Beanspruchung der Fassung durch die Aufhangung vermeiden lassen. Nach Möglichkeit soll die Verwendung von Graphitschmiere, Kupferdrahtgaze od. dgl. zur Herstellung eines hinreichend guten Kontaktes zwischen Elektrode und Elektrodenkopf vermieden werden, weil sie oft gerade dazu führt, daß die Elektrodenfassung ausbrennt, es muß vielmehr angestrebt werden, daß die Fassung sich der Kohle so innig anpaßt, daß ein genügend guter Kontakt ohne Zwischenlagerung irgend eines dritten Körpers erreicht wird.

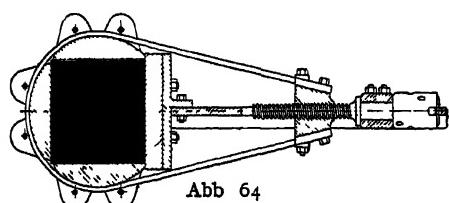


Abb 64

Solange man kleinere Einheiten verwendet, bietet die Schwalbenschwanzform der Fassung einen Vorteil: sie erleichtert die Bildung von Elektrodenketten. Es gelingt nämlich bei genugender Sorgfalt (solange die Fassung nicht verzogen ist!) den Elektrodenkopf in der Fassung scharfkantig und in ziemlich unverschrtem Zustande zu erhalten, bis ein großer Teil der Elektrode aufgezehrt ist. Nimmt man dann den Elektrodenstummel aus der Fassung, so

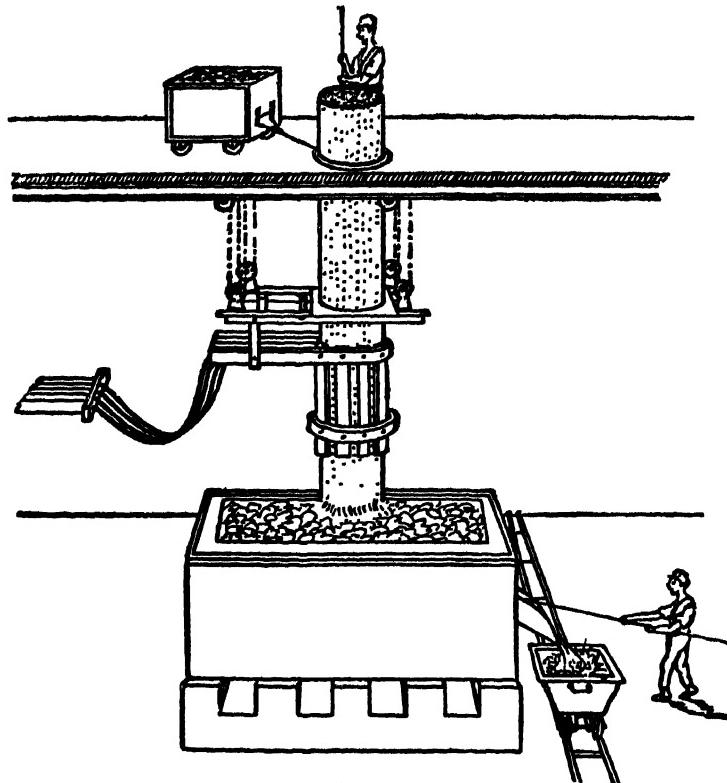


Abb. 65

kann man ihn in ein entsprechendes ausgespartes Negativ im Fußende einer neuen Elektrode einsetzen und den Stummel so bis zum vollen Aufbrauch weiter verwenden (siehe Abb. 40). Die Fugen füllt man mit Graphitschmiere aus, welche bei hoherer Temperatur mit der Kohle festbrennt.

Da die Schwalbenschwanzfassungen trotzdem nicht befriedigten, hat man sie später zweiteilig, und zwar aus zweisymmetrischen Stücken hergestellt, welche sich durch Schrauben verbinden und zusammenziehen lassen. Diese zweiteiligen Fassungen sind viel besser, sie lassen sich leichter anpassen und nacharbeiten, brennen infolgedessen viel seltener aus und verziehen sich auch nicht so häufig. Bei der Konstruktion nach Abb. 59—61 (Keller-Leleux) wirken die Schraubenbolzen als Hebel und pressen die Backen fest an.

Schellen- und Spannbander, wie eines auf Abb. 62 dargestellt ist, dienen vorzugsweise bei kleinen Ofen.

Viel verwendet werden Band- und Zangenfassungen besonders bei größeren Ofen. Abb. 63, 64 führt eine ältere Konstruktion (Héroult) derselben vor. Sie besteht aus 4 Eisenplatten, deren eine fest an den horizontal ausladenden Trägerarm befestigt war, während die anderen 3 Platten an die Leitungskabel geschlossen und durch biegsame Metallbänder, die mittels Schrauben angezogen werden, fest an die Kohle angedrückt wurden, wobei die fix angeordnete vierte Platte als Widerlager diente.

Bei neueren Konstruktionen werden eine größere Anzahl solcher Kontaktplatten aus Eisen durch verschiedene Mittel an die Kohle-Elektroden gepreßt, so zwar, daß sie sich leicht anziehen oder luften lassen. Beim Luften gleitet die Elektrode durch die Fassung herab, und dies dient so der (oft automatischen) Regulierung ihrer Stellung. Die Metallumkleidung, mit welchen man die großen Elektroden meist versieht, erleichtern dabei die Aufrechterhaltung guten Kontaktes und die gleichmäßige Verteilung der Stromdichte.

Das Bestreben, vom Elektrodenmaterial soviel wie möglich auszunutzen, ehe man die Elektroden durch neue ersetzt, läßt es, besonders in jenen Fällen, wo die Bildung von Elektrodenketten nicht in Frage kommen kann, wünschenswert erscheinen, die Elektroden bis auf einen kurzen Stummel aufzubrauchen, ehe man sie durch neue ersetzt, auch ist es an und für sich vorteilhaft, die elektrische Energie möglichst unverkürzt an den Ort ihrer Wirkung zu leiten, um die Kraftverluste zu verringern. Dem steht die Gefährdung der Elektrodenfassungen durch die Erhitzung entgegen, welche cet par um so starker wird, je kurzer die Elektroden werden. Aber auch an längeren Elektroden können sich, gar bei hoherer Strombelastung, bei Kontaktfehlern, an den Übergangsstellen usw. die Fassungen so stark erhitzen, daß sie beschädigt werden. Um sie zu schützen, werden sie deshalb fast in allen Ofentypen, ganz besonders aber in Lichtbogenöfen, durch Kuhlwasser gekühlt, das man meist in Form eines kontinuierlichen Stromes durch Hohlräume leitet, welche in den Elektrodenkopfen ausgespart sind. Hierzu braucht man große Wassermengen, welche sich auf etwa zwei Kubikmeter pro Kilowatt-Tag veranschlagen lassen.

Diese Wasserkühlung der Elektrodenköpfe, welche an und für sich Energie verbraucht, führt auch leicht noch zu erheblichen weiteren Kraftverlusten durch Nebenschlusse, und es ist auch nicht ganz gefahrlos, fortlaufend solche Wasserquantitäten über den Ofen zu leiten. Es ist schon vorgekommen, daß Wasser, welches beim Undichtwerden der Leitungen oder der Kuhlmantel in den Ofen geflossen ist, dort heftige Explosionen hervorgerufen hat.

Sicherer und mit geringerem Wasserverbrauch verbunden ist die Kühlung der Elektrodenköpfe durch Streudusenaufspritzung, welche J. Bumann zuerst 1902 vorgeschlagen und eingeführt hat, sie ist leichter zu montieren, schließt Nebenschlusse aus usw. Die Kühlung der Elektrodenfassungen verbraucht immerhin 5 bis 10 Prozent der gesamten Energie!

3. Die Söderberg-Elektrode.

Den bedeutendsten Fortschritt bildet aber fraglos die kontinuierliche Elektrode Söderbergs, welche geradezu einen Umschwung in die Elektro-Öfen-Industrie gebracht hat¹⁾

Söderberg nutzt die hohe Temperatur des Ofens bzw. der unter Strom stehenden Elektroden aus, um letztere in demselben zu bilden, bzw.

fertig zu brennen. Man stellt bekanntlich die Elektrodenkohlen aus einem Gemisch von Anthrazit, Koks, evtl. etwa Graphit mit Teer, Pech u. dgl. m her, indem man sie zu einer plastischen Masse mischt, welche sich unter hohem Druck in Formen pressen läßt. Diese Preßkörper stellen zunächst infolge der Trennung der einzelnen leitenden Partien durch die schlechtleitenden Bindemittel schlechte Leiter vor. Erst durch starke und lange Erhitzung wird der Preßkörper in eine gut leitende Elektrode übergeführt. Um den rohen Preßkörper aber trotzdem gleich als Elektrode verwenden zu können, verband sie Söderberg mit guten Leitern. Er stampfte in Eisenformen von 300, 350, 2000 mm Ø Eisenstäbe

von 10 mm Querschnitt in die Masse ein und erhielt dadurch eine Elektrode, welche von Haus aus genug gut leitete und deren Kohlekörper

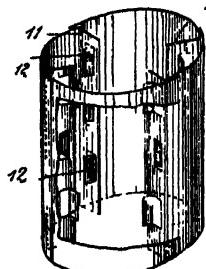


Abb. 66

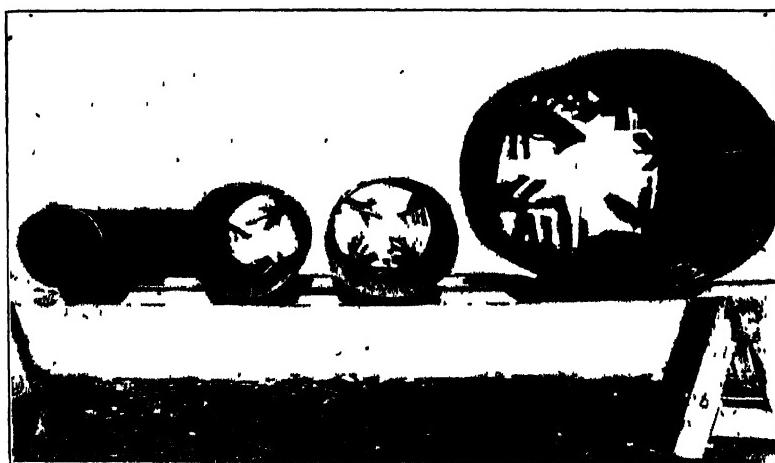


Abb. 67

bei hinreichender Annäherung an den Heizherd in gute Elektrodenkohle überging.

¹⁾ Schwed Pat 90017, D R P 317 690, 324 741, 331 251, 407 561, 414 672, 417 202, 420 035, 425 443, 427 355, 429 387, 440 695, 443 907 Ferner vgl. Centralblatt der Hütten- und Walzwerke 1926, Nr. 2. Die Söderberg Elektrode ist Eigentum der Det Norske Aktieselskab for Elektrokemisk und wird in Deutschland von der Lurgi Apparatebau Ges Frankfurt a.M vertrieben.

Dies bildete eine Zwischenstufe der Entwicklung, vollendet wurde dieselbe erst, als Söderberg die Elektrode durch Einstampfen der Koblemasse in einen Eisenblechmantel, der zugleich als Form und Hilfsleiter diente, herstellte. Man erreicht dabei auch den Vorteil, im Mantel höhere Stromdichten anwenden zu können, als früher in den Eisenkernen. Es ergibt sich nämlich, daß der Mantel Stromdichten von 4 Ampere pro qmm vertragen kann ohne besonders heiß zu werden, während Eisenstangen nur Belastungen von 1,5—2 Ampere vertragen (die Elektrodenkohle kann man nur mit etwa 0,06—0,1 Ampere pro qmm beladen, ohne daß sie glühend wird). Damit war aber die Möglichkeit gegeben, die Elektrode kontinuierlich über dem Ofen selbst in dem Maße herzustellen, in welchem sie beim Prozesse aufgezehrt



Abb 68

wird Wie dies geschehen kann wird durch die Abb 65 u. 71 schematisch verdeutlicht, während die Abb 69 u 70 eine ausgeführte und in Betrieb stehende Anlage vorführt

Bei offenen Öfen wird meistens oberhalb des Ofens eine Kammer (s Abb. 69) angeordnet, in welcher der Blechmantel der in Betrieb befindlichen Elektroden standig durch Autschweißen oder Annieten neuer zylindrisch geformter, oder auch anders profiliert Mantelteile verlängert wird. In den dabei gebildeten Hohlraum wird Elektrodenmasse eingestampft Um eine bessere mechanische und elektrische Verbindung der Masse mit dem Eisenblechmantel zu erhalten, läßt man Rippen 11 oder Lappen 12 (siehe Abb. 66—68) in das Innere ragen

Das Nachrücken der Elektrode erfolgt durch Luften der Stromführung, am besten eignet sich dazu eine Backenfassung (siehe Abb. 69) Gelangt die Elektrode beim Sinken in den Bereich der vom Ofen ausgestrahlten Wärme, so wird ihre Masse erst schwächer, dann starker gebrannt und geht in gute

Elektrodenkohle über. Die Gase, welche dabei entstehen, ziehen durch Löcher im Eisenblechmantel ab. Von bestimmter Höhe ab ist die Elektrode selbstleitend, Joulesche Wärme befördert natürlich diesen Vorgang, welcher auch dadurch unterstützt werden kann, daß man den verwendeten Anthrazit kalziniert, ehe man ihn dem Gemisch einverleiht.

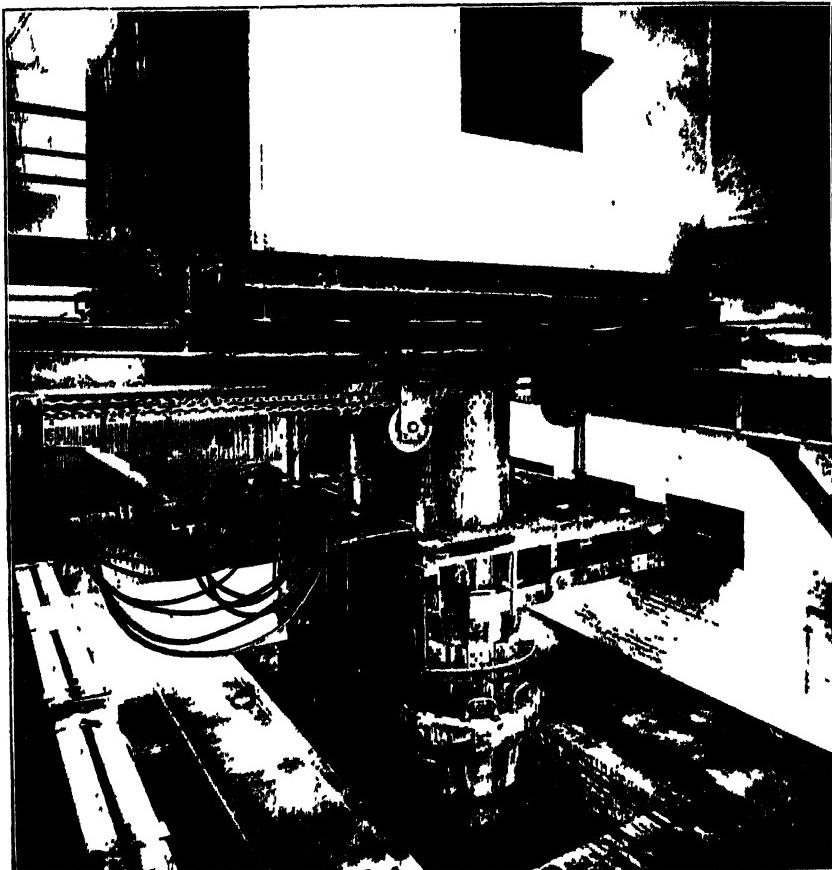


Abb. 69.

Solche Elektroden werden in Größen bis zu 2,5 m Durchmesser für Gleichstrom und bis zu 1 m Durchmessern für Wechselstrom ausgeführt, der Blechmantel (meist aus Eisen) weist je nach dem Durchmesser etwa 5–10 Prozent des Gewichtes der Elektrode auf, zu seiner Herstellung dient normal Blech von 0,8–1,25 mm Starke unter Umständen auch 2 mm. Die Elektroden können mit Stromdichten von 10 Ampere pro qcm belastet werden, sie haben ein spezifisches Gewicht von 1,5 und eine Festigkeit von



Abb 70

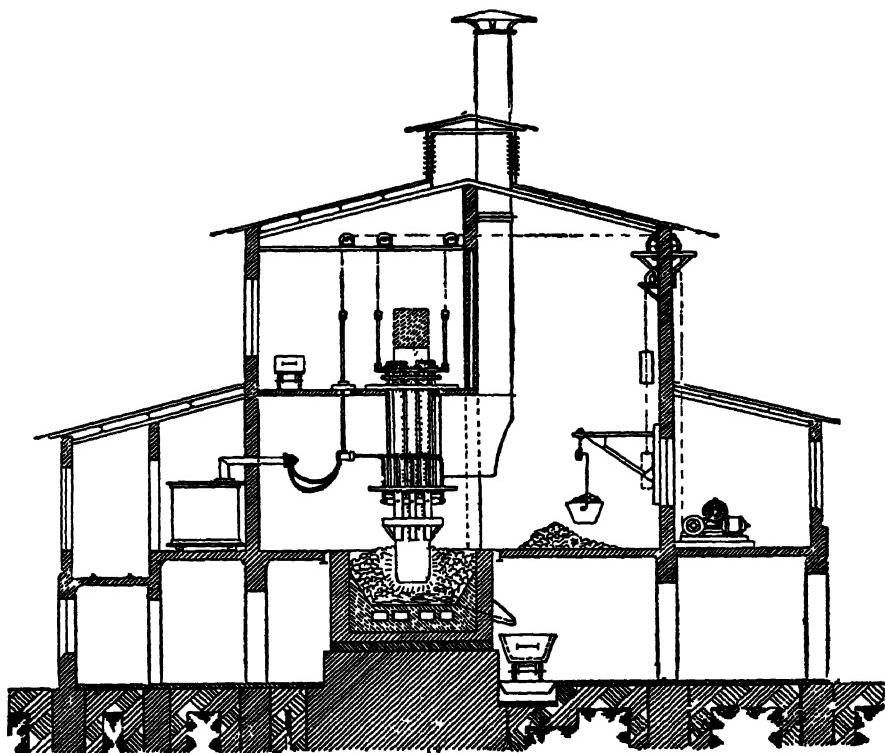


Abb 71

150 kg pro qcm. Ihr spezifischer Widerstand mißt bei gewöhnlicher Temperatur 0,007 Ω , der Widerstand heißer Elektroden sinkt aber auf 33 Ω pro qmm bei 1 m Länge. (Also auf 0,0033 Ω bei 1 qm Querschnitt, auf rund 0,0044 Ω bei 1 m Durchmesser.)

Die Vorteile, welche die Verwendung solcher Elektroden bringt sind bedeutende. das Auswechseln der Elektroden, ihre Nachbearbeitung, ihr Anschluß an die Fassung usw., entfällt völlig, die Elektrode ist wesentlich billiger, weil sie von der Fabrik mit einfachster Vorrichtung, in eigener Regie unter Ausnutzung der Ofenwärme, hergestellt werden kann. (Die Kosten werden unter Einrechnung der Amortisation der Anlage für Elektroden von 80—100 cm Durchmesser, zu 6—10 Cents pro Kilogramm angegeben, gewöhnliche Elektrodenkohlen kosten 10—15 Cent pro kg, Graphit 25—30 Cent.)

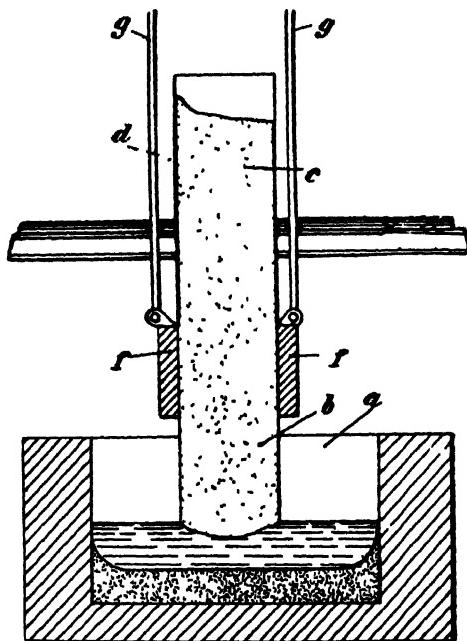


Abb. 72

soll. Die Elektrode wird dazu an ihrem unteren Teil aufgehängt und durch ihr eigenes Gewicht zusammengedrückt, indes sie infolge der hohen Temperatur festgebrannt wird. Die Aufhängung kann von außen (Abb. 72), oder von innen (Abb. 73), im letzteren Fall in einem Hohlkanal, in Richtung der Elektrodenachse erfolgen. Dem Abbrande der Elektrode gemäß verschiebt sich der Aufhängepunkt.

Die Söderberg-Elektrode kann auch als Hohlelektrode ausgeführt werden, wobei die Ofengase durch den Hohlraum der Elektrode abgesaugt werden, um gegebenenfalls in einer Reinigungsanlage, z. B. elektrostatisch nach dem Cottrell-Möller-Verfahren gereinigt zu werden. Hierdurch wird die Abgasmenge wesentlich herabgesetzt.

Der Anschluß der Elektroden ist einfacher, der Eisenblechmantel bildet einen gewissen Schutz gegen Abbrand, die Anordnung ermöglicht die Verwendung kürzerer Starkstromleitungen, es gibt keinen Elektrodenabfall mehr, Elektrodenbrüche kommen kaum mehr vor, man braucht kein Elektrodenlager mehr zu unterhalten usw.

Der Eisenblechmantel schmilzt über dem Ofen ab (schützt also die Elektrode nur dann vor Abbrand, wenn ihre Stellung nicht zu häufig reguliert wird), das geschmolzene Metall des Mantels gelangt in den Ofen, in welchem es manchmal einen unerwünschten Zusatz bildet. Man wählt dann ein anderes Metall oder führt das Mantelblech ablosbar aus. Hiernach arbeiten bereits mehrere Werke. Söderberg hat auch eine Anordnung angegeben, bei welcher man Elektroden ohne Metallmantel verwenden können

Die Söderberg-Elektroden finden in allererster Linie bei der Karbidfabrikation Verwendung, fast in ebensogroßem Umfange aber auch zur Herstellung von Elektrostahl und von Ferrosilizium, ferner zur Roh-eisengewinnung, Korundfabrikation usw. Sie eignen sich für Elektro-Öfen sowohl mit kontinuierlichem wie mit diskontinuierlichem Betrieb und sehr großen bis herab zu den kleinsten Dimensionen.

E. Materiale für den Ofenbau.

Die Anforderungen, welche an die Ofenbaumaterialien gestellt werden, sind hohe, in verschiedenen Fällen aber natürlich verschiedene. Während man bei nichtmetallurgischen Prozessen die Beschickung selbst als eigentliches Herdfutter zu benutzen sucht ist es in anderen (z. B. beim Erschmelzen von Metallen oder Legierungen) unvermeidlich, daß die hergestellte Schmelze und ihre Schlacke usw. mit dem Ofenfutter in direkte Berührung tritt, in anderen Fällen sind es wieder abgezogene Gase (z. B. bei der Phosphorgewinnung), welche auf das Futter einwirken können usf. Das Material des Ofenfutters muß jeweils derart gewählt werden, daß es die entsprechende chemische Widerstandsfähigkeit aufweist, außerdem muß es aber natürlich auch mechanisch hinreichend widerstandsfähig, vor allem dicht sein, um den chemischen Einwirkungen besser widerstehen zu können, keinen Anlaß zu Ofendurchbrüchen zu geben usw., endlich muß es bei den Temperaturwechseln, welchen es ausgesetzt wird formbeständig sein und genugende Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen aufweisen.

Das Futter wird entweder aus Steinen zusammengesetzt, oder mittels Stampfmasse hergestellt. Manchmal stampft man einen Teil aus (dann vorzugsweise den Boden) und mauert die Seitenwände aus. Alle feuerfesten formbeständigen Materiale, welche genugende chemische Indifferenz aufweisen, kommen dafür in Betracht. Unter diesen sind Schamottesteine, Quarze, Kohlesteine, oder Kohlestampfmasse, Halbschamotte- oder halbsaure Steine, basische Steine, basische Stampfmassen (vorzugsweise aus Dolomit oder Magnesit), Gemische aus solchen Substanzen gegebenenfalls mit besonderen Zuschlägen (z. B. Karborundumzuschlag) für den angestrebten Zweck besonders geeignet.

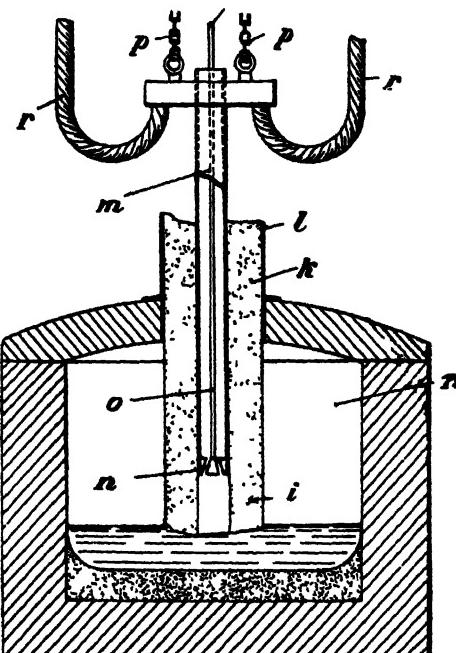


Abb. 73

Selbstverständlich kommen als Futter für basische Prozesse nur basische, als solches für saure Prozesse nur saure Materialien in Betracht, auch muß die Zusammensetzung eine solche sein, daß die einzelnen Teile gegenseitig nicht chemisch aufeinander einwirken. Setzt man das Futter aus Steinen zusammen, so sind die Fugen mit Kitt oder Mortel zu verschließen, welcher denselben Anforderungen zu entsprechen hat und genugende Bindekraft besitzt. Kohlesteine verbindet man am besten durch Kohlenstoff-Teer-Gemische, die dann festbrennen, auch Dolomit kann mit Teer, besser mit einem Gemisch von Teer und Dolomitsand verbunden werden, Magnesit verbindet man durch Magnesitmehl, dem entweder Teer zugeschlagen ist, oder das durch Behandlung mit etwas Salzsäure in Magnesiazerment (Oxychlorid) übergeführt wird. Schamotte wird mittels Kalkbrei-Sand-Gemischen evtl unter Zuhilfenahme von wenig Bindeton zusammengefügt usf

Am widerstandsfähigsten ist im allgemeinen ein Kohlefutter, ein solches kommt aber nur dann in Frage, wenn seine reduzierende Wirkung unschädlich ist, also vorzugsweise bei der elektrischen Erzreduktion, als Teifutter (für den Boden) bei der Karbidbereitung usf bei welcher man oft davon Vorteil zieht, es als leitenden Herd zu benutzen

Schamottesteine dienen vorzugsweise zur Herstellung der Mauerwerke, welche das Ofengerüst bilden und wärmeisoliert wirkend sollen, ferner zur Auskleidung von Ofengewölben usf wenn diese keiner allzu hohen Temperatur ausgesetzt werden, also bei Widerstandserhitzung oder in Induktionsofen nicht aber für Lichtbogenöfen. Sie sind gegen Temperaturschwankungen weniger empfindlich als saure Steine, besonders dann, wenn sie mit wenig Bindeton hergestellt worden sind. Bei der Erhitzung schwinden sie, durch Quarzzusatz kann das Schwinden etwas ausgeglichen werden.

Zur Auskleidung von Ofenteilen, welche sehr hohen Temperaturen ausgesetzt sind, z.B. von Ofengewölben für Lichtbogenöfen dienen häufig Quarzsteine, Silikasteine usf. Die ersten Quarzsteine wurden schon vor ca. 100 Jahren in England unter Benutzung von natürlichen Diamassandsteinen hergestellt. Das gemahlene, etwa 98% SiO_2 enthaltende Gestein wurde mit ca. 2% Kalk gebunden, geformt und scharf gebrannt, diese Steine gelangten unter dem Namen „Dinas“-Steine in den Handel. Ähnliche Steine wurden dann auch in Deutschland hergestellt.

Vor den Schamottesteinen zeichnen sich die Quarzsteine dadurch aus, daß sie nicht schwinden, größere Feuerbeständigkeit aufweisen, aber spröder sind. Man unterscheidet 3 Hauptsorten von Quarzsteinen:

1. Silikasteine aus Findlingsquarzit mit ca. 2% Kalkbindung (95—99% SiO_2).
2. Englische Dinassteine aus Kohlensandstein oder Feldquarzit mit Kalkbindung, Kalkdinas (92—98,5% SiO_2)
3. Quarzsteine mit Ton als Bindemittel, sog. Tondinassteine, Tonquarzsteine (mit 80—90% SiO_2) 2,5—9% Tonerde, 0—3% Kalk)

Das Wachsen der Quarzsteine beim Brennen ist meist unerheblich, es ist bei Dinassteinen deutlicher, als bei Hornstein, den kristallinischen zieht man amorphe oder klastische Quarzite vor.

In seltenen Fällen dient auch Kalk als Futtermaterial für die Ofen-

auskleidung. Moissan verwandte ihn bei seinen Laboratoriumsöfen, zur Herstellung künstlichen Korundes bediente man sich seiner usf.

Außerordentlich wichtige Materiale für die Herstellung des Ofenfutters bilden Magnesit und Dolomit. Sie finden hauptsächlich in Elektrostahlöfen Verwendung, ersteres meist in Form künstlicher Steine, letzterer vorwiegend als Stampfmasse. Während es zahlreiche Fundstätten von gutem Dolomit gibt, welches bekanntlich ein Gemisch von kohlensaurem Kalk und Magnesia vorstellt, wird Magnesit auf europäischem Boden fast nur in Euboa und in Steiermark in bedeutenden Mengen abgebaut. Magnesit hat mehr neutralen Charakter. Dolomit ist starker alkalisch, doch liefert Magnesit Steine welche gegen Feuchtigkeit unempfindlich sind, während dies bei Dolomit nicht der Fall ist.

Da Magnesit stark schwindet (Veitscher Magnesit starker, als der in Euboa gewonnene) muß man ihn vorher stark sintern lassen, dann wird er fein gepulvert, oft auch mit Teer gemischt unter hohem Druck zu Steinen gepreßt. Diese künstlichen Steine sind vor ihrer Verwendung als Ofenfutter nochmals zu brennen.

Dolomit wird vorgebrochen, dann gesintert. Das so vorbereitete Material zerkleinert man in Kugelmühlen oder Kollergangnen auf etwa 10 mm Größe und mischt es mit 6—10% Teer, der in den Temperaturgrenzen von 240—280° destilliert zu einer plastischen Masse mit welcher man den Ofenkörper ausstampsst.

Das Ofenfutter muß natürlich in allen Fällen, in welchen es einer Formveränderung unterliegen kann derart eingebaut sein, daß es eine gewisse Bewegungsfreiheit bewahrt, darauf ist auch beim Ausfüllen der Fugen Bedacht zu nehmen, wie denn nicht allein das Material an sich sondern auch die Art seines Einbaues und seine Behandlung im Betrieb auf die Haltbarkeit und die Lebensdauer des Futters von Einfluß ist.

Teile, welche einer häufigeren Reparatur bedürfen (z B Gewölbe u dgl m. müssen leicht zugänglich oder abhebbar angeordnet sein

F. Temperaturmessung.

Die bei gewöhnlichen Temperaturen verbreitete Temperaturmessung auf Grund der Wärmeausdehnung flüssiger oder gasförmiger Stoffe, welche in einen festen Körper eingeschlossen sind versagt bei höheren Temperaturen infolge mangelnder Formbeständigkeit der einschließenden Gefäße. Nur die Wärmeausdehnung fester Stoffe kann dann noch als Temperaturmaß herangezogen werden, z B in Graphitthermometern, in welchen die Ausdehnungsunterschiede eines Graphit- und eines Eisenstabes auf einen Zeiger, oder eine Schreibvorrichtung übertragen wird, in den Temperaturreglern von Siemens & Halske, wo Formveränderungen zweier zusammengeloteter Metallstreifen mit verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten dazu verwendet werden, Temperaturen anzugeben und auch gegebenenfalls auf elektrischem Wege zu regeln usf.

Andere Temperaturmaße bilden die thermoelektrischen Erscheinungen, die Änderung des elektrischen Widerstandes, der spezifischen Wärme, des

Schmelzpunktes fester Stoffe und die Strahlung. Zur Messung hoher Temperaturen werden vorwiegend Meßmethoden herangezogen, welche auf die zwei zuletzt genannten Erscheinungen fußen.

So hat sich die Temperaturnessung mittels Seegerkegel eingeburgert, kleiner Kegelstümpe aus Gemengen von Tonerde und Kieselsäure, welche je nach ihrer Zusammensetzung mit verschiedenen Nummern bezeichnet werden, verschiedenen Schmelzpunkt aufweisen und bei Erreichung der betreffenden Temperatur infolge Erweichens eine bleibende Formveränderung erfahren (Verbiegung, Neigung der Spitze, Zusammensintern usf.). Sie werden zur Erkennung von Temperaturen von $600-2000^{\circ}$ verwendet. Der Zeitpunkt, in welchem die sich umbiegende Spitze die Unterlage berührt, ist deutlich zu erkennen und gilt als Schmelzpunkt. Der leichtest schmelzbare Kegel 022 schmilzt bei rund 600° , es folgen in Temperaturabständen von je $20-30^{\circ}$ die Nummern 021—01, dann die Nummern 1—42. Die Seegerkegel Nummer 26—42 dienen zur Prüfung feuerfester Stoffe. Zur Herstellung von Dinassteinen dienen die Seegerkegel 18—20.

Die nachfolgende Tabelle gibt die Zusammensetzung der Seegerkegel an, welche zur Messung von Temperaturen über 1200° dienen.

Nummer	Zusammensetzung	Schmelzpunkt		
6a	0,013 Na ₂ O 0,288 K ₂ O 0,685 CaO 0,014 MgO	+ 0,693 Al ₂ O ₃	+ 68,01 SiO ₂ 0,026 B ₂ O ₃	1200 ⁰
7	0,3 K ₂ O 0,7 CaO	+ 0,7 Al ₂ O ₃	+ 7 SiO ₂	1230 ⁰
8	"	+ 0,8 "	+ 8 "	1250 ⁰
9	"	+ 0,9 "	+ 9 "	1280 ⁰
10	"	+ 1,0 "	+ 10 "	1300 ⁰
11	"	+ 1,2 "	+ 12 "	1320 ⁰
12	"	+ 1,4 "	+ 14 "	1350 ⁰
13	"	+ 1,6 "	+ 16 "	1380 ⁰
14	"	+ 1,8 "	+ 18 "	1410 ⁰
15	9,3 K ₂ O 0,7 CaO	+ 2,1 "	+ 21 "	1430 ⁰
16		+ 2,4 "	+ 24 "	1460 ⁰
17		2,7 "	+ 27 "	1480 ⁰
18		3,1 "	+ 31 "	1520 ⁰
19		3,5 "	+ 35 "	1520 ⁰
20		3,9 "	+ 39 "	1520 ⁰
21—25	werden nicht mehr hergestellt, weil ihre Schmelzpunkte zu nahe beieinander liegen			
26	0,30 K ₂ O 0,7 CaO	+ 7,2 Al ₂ O ₃	+ 72 SiO ₂	1580 ⁰
27	"	+ 20 "	+ 200 "	1610 ⁰
28	I "	+ 10 "	+ 10 "	1630 ⁰
29	I "	+ 8 "	+ 8 "	1650 ⁰
30	I "	+ 6 "	+ 6 "	1670 ⁰

Nummer	Zusammensetzung	Schmelzpunkt		
31	I Al ₂ O ₃	+	5 SiO ₂	1690°
32	I „	+	4 „	1710°
33	I „	+	3 „	1730°
34	I „	+	2,5 „	1750°
35	I „	+	2 „	1770°
36	I „	+	1,66 „	1790°
37	I „	+	1,33 „	1825°
38	I „	+	1 „	1850°
39	I „	+	0,66 „	1880°
40	I „	+	0,33 „	1920°
41	I „	+	0,13 „	1960°
42	„	—	—	2000°

Für die Messung noch höherer Temperaturen kommen nur Meßinstrumente in Betracht in welchen Strahlungsmethoden zur Anwendung gelangen, weil nur bei diesen das Meßinstrument gesondert vom Versuchsstoff bleibt, während es dasselbe bei allen anderen Meßmethoden beruhren muß. Die gebräuchlichsten sind Strahlungspyrometer, die auf Vergleichung von Flächenhelligkeiten beruhen, z. B. das W o l b o r n - K u r l b a u m s c h e und das W a n n e r - Pyrometer. Die Temperaturbestimmung beruht auf der Strahlungsintensität eines schwarzen Körpers, die Temperaturangabe fällt für andere Körper zu niedrig aus und bedarf einer entsprechenden Korrektur, weil nur der absolut schwarze Körper das Maximum der Strahlung aufweist, am nächsten kommt ihm ein Hohlraum. Die Hohlraumstrahlung unterscheidet sich kaum von der Strahlung des schwarzen Körpers.

Im Betriebe elektrischer Öfen werden Temperatormessungen nur in den allerseltesten Fällen zu Hilfe gezogen, wohl aber kommen solche bei Vorarbeiten im Laboratorium und bei Untersuchungen häufiger in Anwendung. Nach dem bloßen Anblick kann man Temperaturen nach folgender Aufstellung annähernd schätzen

Erstes sichtbares Rot im Halbdunkel	470°
Dunklerrotglut	560°
Dunkelkirschrotglut	635°
Volles Kirschrot	700°
Helle Rotglut	850°
Orange	900°
Hellorange	940°
Gelbglut	1000°
Hellgelb	1050°
Weißglut	1200°
Helle Weißglut	von ca. 1400° an.

Kapitel I.

Carborundum und Korund.

A. Carborundum.

1. Allgemeines.

Bei einem Versuche, Diamanten herzustellen, erhitzte Acheson im Jahre 1891 im Laboratorium der *Lighting Plant* in Monogahela (Pennsylvania), Kokspulver in einem Eisentiegel durch den elektrischen Lichtbogen, welchen er mittels eines Kohlestabes erzeugte. Wohl von der Vermutung ausgehend, daß der Schmelzpunkt des Kohlenstoffes durch gewisse fremde Beimengungen herabgesetzt werden könne, hatte er dem Kokspulver Ton zugesetzt. Er erhielt zwar keine Diamanten, fand aber in der erkalteten Schmelze neben den Reaktionsprodukten blauliche Kristalle von großer Härte vor, mit denen er Korund ritzen konnte. Er vermutete in denselben eine Verbindung von Tonerde mit Kohle und nannte sie deshalb Carborundum (aus „Carbo“ und „Korundum“). Sein auf praktische Zwecke gerichteter Sinn erkannte sofort die Wichtigkeit dieses Produktes, welches dem Korund und Schmiegelpulver als Schleifmaterial überlegen sein wurde, und seine Bemühungen gingen zunächst dahin, größere Mengen dieses Produktes herzustellen. Dazu ließ er den Lichtbogen zwischen horizontalen Elektroden überspielen und beobachtete, daß die erforderliche Temperatur durch die bequemere Widerstandserhitzung erreichbar ist, denn auch an weißglühender Kohle bildete sich das Produkt, während ein Teil des Produktes durch den zu heißen Lichtbogen wieder zersetzt wird. Acheson verlor keine Zeit mit langen Vorarbeiten, sondern brachte das Produkt sofort als Schleifmittel auf den Markt, noch ehe seine chemische Zusammensetzung ergründet, noch ehe die gunstigen Bedingungen für seine Bildung ermittelt worden waren. Erst später, als die annähernde Zusammensetzung durch Analysen (welche Hunt und Clepp in Pittsburgh ausführten¹⁾), ermittelt worden war, versuchte Acheson an Stelle des Toness Quarzsand anzuwenden, und dann gelang es ihm bald mit Hilfe eines etwa 25 cm langen, je 10 cm breiten und hohen Ofens und eines Heizstromes von 100—200 Ampere (also mit ca. 6 KW.), etwas größere Mengen Karborundum zu erhalten, dessen Eigenschaften man untersuchen konnte.

Acheson war nicht der einzige und nicht der erste, welchem der Zufall dieses neue Produkt in die Hand gespielt hatte. Als er 1893 seine Carborundumkristalle auf der Weltausstellung in Chicago öffentlich ausstellte, erkannte Cowles am charakteristischen Aussehen derselben,

¹⁾ Die Analyse ergab Si 64,93% Gluhverlust 1,36%
C + O 33,26% Ca, Mg, Fe Spuren
Al 0,25%

daß er dasselbe Produkt schon vor vielen Jahren in der Hand gehabt hatte. Er hatte es erhalten, als er versucht hatte, Quarz in einem elektrischen Ofen zwischen Kohleelektroden zu schmelzen, auf Grund einer chemischen Untersuchung von M a b e r y , hatte er dieses Produkt als Siliziumsuboxyd angesehen und offenbar nicht weiter mehr viel beachtet.

Nach einer Vermutung Moissan's ¹⁾ scheint Despretz ²⁾ der allererste gewesen zu sein, welcher Siliziumkarbid gewann. Er versuchte 1849 Kohlestabe nach einer Trankung durch Kieselsaure, Tonerde oder Magnesia durch Erhitzung im Lichtbogen oder durch Widerstandserhitzung zu schmelzen. Die Zusätze verdampften dabei zum größten Teil, doch erhielt er beim elektrischen Erhitzen eines Kohlestabes in Sand als Reduktionsprodukt desselben eine Substanz, „eine Art Blitzrohre von großer Härte, deren Innenseite durch Rauchquarz glasiert war“, die wohl Carborundum gewesen sein durfte.

Zu ungefähr der gleichen Zeit, wie Acheson, beschäftigte sich Moissan mit der Herstellung von Siliziumkarbid. Aber Moissan verfolgte kein praktisches Ziel dabei. Seine Versuche beschrieb er zuerst im Jahre 1893³⁾ und gab folgende Bildungsweisen für Siliziumkarbid an:

1) Direkte Vereinigung beider Elemente durch Auflösung von Kohlenstoff in geschmolzenem Silizium, bei der Temperatur des Gebläseofens 1200—1400° und nachtraglicher Entfernung des Siliziumüberschusses durch Erwärmen mit FH und HNO₃.

2) Elektrische Erhitzung eines Gemisches von Silizium und Kohle in molarem Mengenverhältnis, von Kohle mit Siliziumreisen, oder von Kohle mit Eisen und Kieselsaure.

3) Einwirkung von Siliziumdampf auf Kohle im elektrischen Ofen.

4) Reduktion von Kieselsaure durch Kohle



Amorphes grunes Siliziumkarbid erhielt auch Schutzenberger im Jahre 1892⁴⁾, als er Silizium mit Kieselsaure im geschlossenen Kohletiegel einige Stunden lang lebhafter Rotgluhhitze aussetzte.

Ein Siliziumdikarbid SiC₂ will Colson⁵⁾, neben sauerstoffhaltigen Siliziumkohlenstoffverbindungen beim Überleiten von Benzindampfen mit Wasserstoff, Athylengas usw., über Siliziummetall im Porzellanrohr bei Weißgluhhitze erhalten haben.

Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd auf kristallisiertes Silizium bei hoher Temperatur, beim Erhitzen von Silizium im Kohletiegel unter Luftzutritt usw. hat Colson⁶⁾ auch eine ganze Reihe von Silizium-Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen erhalten, sogenannte Karbidoxyde. Ob dieselben aber bestimmte chemische Individuen vorstellen, oder als Gemische verschiedener Verbindungen, oder evtl. auch als feste Lösungen aufzufassen sind, steht noch dahin. Das „Siloxikon“, von welchem später

1) Comptes rendus CXVII, 425. Der elektrische Ofen 325 ff.

2) Comptes rendus XXVIII, 755, XXIX, 720 (1849).

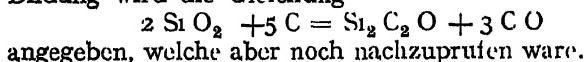
3) Comptes rendus CXVII, 425. Der elektrische Ofen 325 ff

4) Comptes rendus XXVIII, 755, XXIX, 720 (1849)

5) Comptes rendus CXVII, 425.

6) Comptes rendus CXIV, 1089 (1892).

noch die Rede sein wird, durfte keine einheitliche Verbindung sein, für seine Bildung wird die Gleichung



2. Eigenschaften des SiC.

Kristallisiertes Siliziumkarbid, welches Moissan durch Reduktion von Siliziumoxyd durch Kohle im elektrischen Ofen, bei Anwendung chemisch reiner Ausgangsmaterialien in reinem, kaum gefärbten Zustand erhalten hat, ist, wie seine Entstehungsweise schon lehrt, eine äußerst temperaturbeständige Verbindung. Sie kristallisiert in hexagonalen Tafeln und bildet im elektrischen Ofen manchmal wunderschöne Kristalldrusen.

Die technisch gewonnenen Krystalle sind allerdings immer gefärbt und undurchsichtig, sie zeichnen sich besonders nach schneller Abkühlung an Luft, durch lebhaftes Farbenspiel aus, dasselbe ist aber nicht, wie man ursprünglich annahm, auf Farben dünner Blättchen des Grundmaterials zurückzuführen, sondern auf solche dünner Häutchen von SiO_2 , welche sich in Schichten von einem tausendstel bis zu einem zehntausendstel Millimeter Dicke während des Abkühlungsprozesses bei Luftzutritt an der Oberfläche ausbilden. Löst man sie durch Flüssigsaure auf, so hinterbleibt das Grundmaterial in eintönig grauer Farbe.

Gegen chemische Agentien ist SiC außerordentlich widerstandsfähig, man kann die Krystalle vor dem Geblase glühen, ohne daß eine Veränderung zu beobachten wäre. Chlorgas zeigt bei 600 Grad, selbst bei langerem Erhitzen nur eine oberflächliche Einwirkung, erst bei 1200 Grad wirkt es rasch und zerstörend ein. Bei 1000 Grad wirkt Schwefel gar nicht ein. Sauerstoff verursacht bei dieser Temperatur erst nach langer Einwirkung eine nur oberflächliche Veränderung. Schmelzendes Kaliumchlorat und Salpeter bleiben selbst bei hohen Temperaturen unwirksam. Die meisten Mineralsäuren, auch ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und Flüssigsaure wirken nicht ein. Da letzteres Gemisch Silizium löst, kann es zur Trennung des Karbids von beigemengtem Silizium dienen.

Bei 1300—1400 Grad wirkt Wasserdampf oxydierend ein und führt zur Bildung von Kieselsäure neben Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff. Kohlenwasserstoffe wurden in den gebildeten Gasen nicht vorgefunden.

Am energischsten und schnellsten wirken geschmolzene Atzalkalien unter Bildung von Silikaten, oder Karbonaten, auch freien Kohlenstoffes ein, geschmolzene Alkalosalze schwächer. Säuren rufen analoge Reaktionen herbei. Auch durch Behandlung mit Bleichromat kann vollständige Zersetzung bewirkt werden, wobei der Kohlenstoff langsam, aber vollständig oxydiert wird. Diese Reaktion kann deshalb am besten zur Bestimmung des Kohlenstoffes dienen, während das Silizium durch Überführen in Silikat mittels geschmolzener Atzalkalien (ein Prozeß, welcher sich durch Zusatz von Nitraten, Natriumsuperoxyd usw. beschleunigen läßt), bestimmt werden kann.

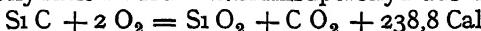
In Bleioxyd löst sich das Karbid leicht auf, erleidet dabei aber eine Oxydation, auch Kaliumbisulfat zersetzt die Verbindung langsam.

Bei etwa 2200 Grad zerfällt SiC in seine Elemente, das Silizium entweicht in dampfförmigem Zustande, der Kohlenstoff bleibt — und dies ist wichtig — als Graphit zurück und bewahrt dabei die ursprüngliche, äußere Form der Verbindung.

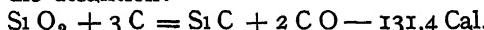
Die Bildungswärme beträgt nach W. G. M i x t e r¹⁾:



Derselbe Forscher führte Messungen über die Verbrennungswärme mittels Oxydation durch Natriumsuperoxyd aus und fand:



Für die Reaktion:



wurde sich hiernach ein Warmeverbrauch von rund 130 großen Kalorien bei der Bildung eines Mols Carborundum aus Kieselsäure und Kohlenstoff berechnen, wobei freilich die ganz unbekannte Krystallisationswärme unberücksichtigt geblieben ist.

Nach Moissan beträgt das spez. Gew. des reinen Karbids 3,12, M u h l h a u s e r ermittelte bei 15 Grad das spez. Gew. 3,2, R i c h a r d s²⁾ fand bei 20 Grad das spez. Gew. 3,20

Die Kompressibilität ist 0,21. 10 Vol/Megabar zwischen 100 und 500 Megabar, etwas größer, aber doch nur wenig verschieden von der des metallischen Siliziums

Carborundum stellt einen elektrischen Leiter II Klasse vor, der Temperaturkoeffizient seiner Leitfähigkeit ist geringer, wie derjenige der Kohle.

Seine wertvollste Eigenschaft bildet seine außerordentlich große Harte (Hartegrad 9,6) welche derjenigen des Diamanten naher steht, wie derjenigen des Korunds, und es als eines der besten Schleifmittel auszeichnet.

Seine chemischen Eigenschaften lassen es als Reduktionsmittel bei metallurgischen Prozessen verwendbar erscheinen, seine außerordentliche chemische Wide standsfähigkeit als Material für Auskleidungen usw. Diese Verwendungarten kommen besonders für das minderwertige, amorphe Siliziumkarbid in Frage, welches als Schleifmittel nicht geeignet ist. Nachst Graphit, besitzt Carborundum von allen feuerfesten Materialen die größte Wärmeleitfähigkeit, auch ist sein Wärme-Ausdehnungskoeffizient so klein, daß man weißglühende Carborundumgegenstände in Wasser tauchen, mit Wasser abschrecken kann usw., ohne daß sie rissig werden, was für manche Verwendungsart wertvoll ist.

3. Die chemische Reaktion im elektrischen Ofen.

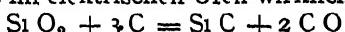
Durch die Analysen von Moissan sowie von H u n t und C l a p p ist die Zusammensetzung des Siliziumkarbides als einer einfachen Kohlenstoffverbindung SiC sichergestellt worden, diese Verbindung ist aber nicht die einzige, welche unter den Arbeitsbedingungen im elektrischen Ofen entstehen kann, verschiedene sauerstoffhaltige Produkte sind beschrieben und durch Analyse erfaßt worden, welche gleichzeitig entstehen können und auch

¹⁾ Comptes rendus XCIV 1316, 1526, (1882).

²⁾ Z phys Chem LXI 77 (1908)

in größerem oder geringerem Mengenverhältnis entstehen, wie: C Si O , das schon lange vorher durch Erhitzen von Si im Kohlensäurestrom erhalten worden war, welches Acheson später Siloxikon nannte und dessen Erzeugung er in Patente beschrieb. Auch andere Verbindungen, deren Existenz aber nicht völlig sichergestellt sein durfte, wie $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$, $\text{Si}_2\text{C}_3\text{O}_3$, Si C O_3 sind in der Literatur genannt worden. Als neues Produkt lieferte der elektrische Ofen das Siliziummonoxyd: SiO , ein rotes Pulver, das die Eigenschaften eines Poliermittels hat, sich auch als Farbe verwenden ließe, in Form glänzender, geschmolzener Überzüge auf Kohlekörpern erhaltenlich ist und reduzierend wirkt. Endlich führt die Erhitzung von Kieselsäure mit überschüssiger Kohle bekanntlich unschwer zu metallischem (meist kohlehaltigem) Silizium, welches, wie wir sehen werden, manchmal sehr unliebsame Störungen im Ofenbetrieb hervorrufen kann.

Es ist somit durchaus nicht feststehend, daß die Bildung des Carborundums im elektrischen Ofen wirklich nach der Gleichung:



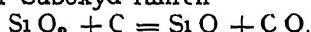
vor sich geht, es ist sehr wohl möglich, daß zunächst eine Reduktion der Kieselsäure zu Siliziummetall nach:



stattfindet und daß der entstehende Siliziumdampf durch Bindung eines weiteren Kohlenstoffmoleküls nach:



erst Karborundum bildet — eine Reaktion, welche Moissan beobachtet und beschrieben hat. Die Reduktion der Kieselsäure kann möglicherweise, wenigstens an manchen Stellen eine noch unvollständigere sein und nur zum Suboxyd führen

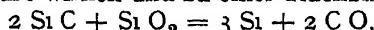


und dieses Suboxyd kann mit Kohlenstoff zu Si CO zusammentreten, oder nach:

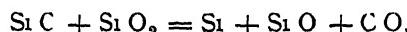


Silizium bilden

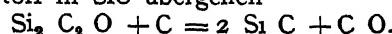
Umgekehrt kann schon gebildetes Silizium, oder Siliziumkarbid auf Kieselsäure wirken und zu einer Rückbildung führen, wie



oder

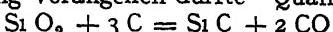


oder es wirkt metallisches Silizium auf Kohlenoxyd unter Rückbildung von Siliziummonoxyd, unter Bildung von Silizium-Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen ein, welche sich manchmal im Endprodukt vorfinden, oft auch nur intermedial sich zu bilden scheinen und unter weiterer Einwirkung von Kohlenstoff in SiC übergehen



Da die Temperaturen, die Mischungsverhältnisse und die zufälligen momentanen Bedingungen von Ort zu Ort wechseln können und da alle Produkte und Zwischenprodukte aufeinander chemisch einzuwirken, befähigt sind, ist es wahrscheinlich, daß verschiedene chemische Prozesse bei der Bildung nebeneinander verlaufen. In der Tat findet man beim Abtragen der erkalteten Charge oft kleine Nester von metallischem Silizium, Ablagerungen von fein

verteilter Kieselsaure, welche wohl nur während des Ofenprozesses durch eine sekundäre Reaktion (oder Verdampfung?), entstanden sein kann usw., als sichere Anzeichen dafür, daß der Mechanismus der Reaktion kein absolut einheitlicher und einfacher sein durfte. Da es Regel ist, daß Reaktionen stufenweise erfolgen, ist es wahrscheinlich, daß eine Siliziumdampfbildung der Karbidbildung vorangehen durfte. Quantitativ gibt immerhin die Gleichung.



den Verlauf der Reaktion im großen ganzen richtig wieder, wenn sie auch wahrscheinlich nicht den Weg angibt, welchen die Reaktion wirklich nimmt.

Aus dieser Bruttogleichung folgt, daß pro Tonne Carborundum rund 900 kg Koks und 1,5 Tonnen Quarz aufzuwenden sind, während 1400 kg Kohlenoxydgas, das sind, wenn man eine Abkuhlung des Gases auf Zimmer-temperatur annimmt, rund eineinhalb Millionen Liter Gas entweichen.

Da aber das austretende Gas sicher höhere Temperatur besitzt, ist das wirkliche Volumen, welches während der Ausführung der Reaktion den Weg nach außen finden muß, noch viel größer. Die Charge muß deshalb ziemlich locker geschichtet und poros erhalten bleiben, um das große Gasquantum ungehindert nach außen durchtreten zu lassen. A ch e s o n erreicht dies dadurch, daß er dem Reaktionsgemisch ca 1% Sagespanne einmengt, dieses wird während des Prozesses einer trockenen Destillation unterworfen, vermehrt dadurch das entwickelte Gasquantum zwar noch ein wenig, verkohlt aber unter Volum-abnahme und macht die Charge poros und gasdurchlässig.

Die Temperatur, bei welcher die Bildung technisch erfolgt, kann nach Messungen welche T u c k e r und L a m p e n²⁾ mit dem Wanner-Pyrometer ausgeführt haben, beurteilt werden, sie fanden, daß reine Ausgangsmateriale im stochiometrischen Mischungsverhältnisse bei 1600 Grad zwar noch kein Karbid bilden, aber schon bei 1615 Grad die ersten Anzeichen einer Reaktion erkennen lassen. Zwischen 1920 und 1980 Grad findet ein Übergang von amorphem in kristallisiertes Carborundum statt, von 2200 Grad an beginnt Carborundum in seine Elemente zu zerfallen.

Während T u c k e r und L a m p e n die Temperaturen beim technischen Prozesse ermittelten, maßen H u t t o n und seine Mitarbeiter G r e e n w o o d und P e t a v e l Gasdrucke bei verschiedenen Temperaturen und stellten fest, daß schon bei 1460 Grad Kohlenoxyd bei der Behandlung von Kieselsaure mit Kohlenstoff in geringer Menge entweicht. Wenn hiernach die Reaktion schon bei tieferen Temperaturen als T u c k e r und L a m p e n angeben, ihren Anfang zu nehmen scheint, so durite sie doch noch so langsam verlaufen, daß sie kaum zu einer nennenswerten Bildung von Carborundum führt. Von Interesse ist es, daß diese Bildungstemperatur durch Zusatz tremder Metalle merklich herabgedrückt werden kann, bei Zusatz von Eisen auf etwa 1200 Grad, bei Zusatz von Mangan auf 1100 Grad, auch die Zersetzung des Siliziumkarbids wird durch fremde Metalle katalytisch beschleunigt.

Die Bildung des Siliziumkarbids scheint von der Oberfläche aus zu erfolgen, und zwar auf der Oberfläche der Kohleteilchen ihren Anfang zu nehmen,

¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. XXVIII 853 ff (1906), Lampen ib. 851

²⁾ Transactions Brit. Chem. Soc. XCIII 327, 1484. 2101 Transactions Royal Soc. CCVII 421

und nach und nach die Kohleteilchen ganz zu durchdringen. Damit steht auch in Einklang, daß ein Schmelzen nicht stattfindet, wenn auch Anzeichen dafür sprechen, daß die Masse während der Bildung erweicht.

Nach diesen Feststellungen scheint das gunstigste Temperaturgebiet für die Bildung kristallisierten Produktes etwa 1950 bis ca. 2100 Grad zu sein.

4. Die Rohmateriale.

Im Gegensatz zu jedem Laboratoriumsversuch, bei welchem man in der Lage ist, die einzelnen Ausgangsstoffe in hohem Reinheitsgrad zur Anwendung zu bringen, sieht sich die Technik genötigt, die Rohmateriale in gangbaren Formen zu verwenden, in welcher sie immer mehr oder minder verunreinigt sind und muß dabei darauf bedacht sein storende Verunreinigungen nach Möglichkeit auszuschließen, und wenn dies nicht geht, sie durch gewisse Zusätze oder durch geeignete Arbeitsweise unschädlich zu machen. Im Falle des Carborundums hat dies speziell dazu geführt, daß man dem Reaktionsgemisch außer Sagespanen, welche die Charge rein erhalten sollen, noch einen Fremdstoff, nämlich Kochsalz, zusetzt, um die Verunreinigungen, welche storend wirken, unschädlich zu machen, somit wird die Charge aus 4 Bestandteilen zusammengesetzt. Kieselsaure, Kohle, Salz und Sagespane.

Die Kieselsaure kommt in Form von Quarzsand oder als gemahlener Quarz in Anwendung. Der Reinheitsgrad natürlicher Quarze ist meistens ein so hoher, daß eine Reinigung nicht in Frage kommt, der Gehalt an SiO_2 beträgt in der Regel mindestens 97%, oft 99,5% und darüber, die Verunreinigungen bestehen in der Hauptsache aus Tonerde, welchem Kalzium-, Magnesium- und Eisenoxyd beigemengt sind.

Die Magnesium- und Kalziumverbindungen, welche nur in geringeren Mengen enthalten sind, üben keinen merklichen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion aus, dagegen können größere Mengen von Eisen- und Aluminiumverbindungen nachteilige Wirkung haben. Man sucht deshalb nach Möglichkeit Quarzsorten zu verwenden, welche diese Verunreinigungen nur in geringer Menge enthalten (die Carborundum-Co verwendet einen Quarzsand mit 99,55% SiO_2 und nur 0,29% Al_2O_3 und Fe_2O_3) und muß um so mehr darauf bedacht sein, als auch der Koks in der Regel mit Eisenverbindungen verunreinigt ist.

Außer diesen Verunreinigungen enthält der Koks neben Kieselsaure, Schwefel-, Phosphor- und fast immer Halogenverbindungen in wechselnden Mengen — lauter Beimengungen, welche unschädlich sind, weil sie flüchtig genug sind, um während des Prozesses aus der Reaktionszone in kältere, äußere Schichten getrieben zu werden, wo sie sich nach dem Grade ihrer Flüchtigkeit in größerer oder geringerer Entfernung vom Kern absetzen.

Die Schadlichkeit der Eisen- und Aluminiumbeimengungen beruht auf ihrer Eigenschaft, die Zersetzung des Siliziumkarbids zu befördern. Der Übergang von Siliziumkarbid in Graphit, welcher, wie oben bereits angeführt wurde, unter Zersetzung des Karbids in seine Elemente bei 2200 Grad erfolgt, wird durch Fremdmetalle, ganz besonders durch Eisen, Aluminium, Mangan, auch durch Bor katalytisch befördert und setzt bei Gegenwart größerer

Mengen dieser Stoffe schon bei tieferer Temperatur ein Dies kann nicht nur zur Folge haben, daß ein Teil schon gebildeten Carborundums unter Substanzverlust in Graphit übergeführt wird, also verloren geht, sondern es tritt leicht auch eine Verschlechterung des erzeugten Carborundums dadurch ein, daß sich dieses mit einer, mit freiem Auge zu erkennenden graphitischen Haut überzieht, oft auch im Innern kleinere Mengen Eisen aufweist, welche seine Harte vermindert und seine Brennfähigkeit nachteilig beeinflußt.

Da dieser Vorgang bei der Arbeitstemperatur des Ofens sowohl, wie beim langsamen Abkuhlen desselben um sich greifen kann und da man schlechterdings nicht in der Lage ist, Eisen- und Aluminiumverbindungen fernzuhalten, mußte man auf ein Mittel bedacht sein, sie wenigstens unschädlich zu machen. Dies gelingt aber am besten, wenn sie in Verbindungen überführt, welche flüchtig genug sind, um bei der Arbeitstemperatur des Ofens aus der Reaktionszone ausgetrieben zu werden. Der Ofen schützt sich dann selbst dadurch, daß er alle schadlichen Bestandteile wenigstens dort beseitigt, wo sie bei der Karborundumbildung schaden könnten.

Das einfachste und wohlfeilste Mittel, Eisen-Aluminiumverbindungen usw. in hinreichend flüchtige Verbindungen überzuführen, besteht darin, der Charge Kochsalz zuzuschlagen¹⁾. Beim Anlassen des Ofens setzt dann zunächst eine chlorierende Rostung ein, welche die schadlichen Bestandteile in Chlorid überführt, die bei der hohen Temperatur der Reaktionszone schon so großen Dampfdruck besitzen, daß sie aus dieser Zone in die kühleren, äußeren Schichten überreten.

Die Menge zuzusetzenden Kochsalzes richtet sich nach dem Grade der Verunreinigung durch Eisen usw. 1—2% NaCl sind bei normaler Zusammensetzung vollkommen hinreichend, ein kleiner Überschuß schadet nicht, ein größerer Überschuß ist schon aus Sparsamkeit, dann aber auch zur Vermeidung von Nebenerscheinungen, auf welche bei Besprechung des Ofenbetriebes zurückzukommen sein wird, zu vermeiden.

Einen besonderen Reinheitsgrad braucht das verwendete Kochsalz nicht aufzuweisen, gewöhnliches Salinsalz entspricht völlig dem angestrebten Zwecke, wenn es nur einfach vermahlen ist.

Während man ursprünglich von der Annahme ausging, daß die Rohmateriale möglichst fein gemahlen und innig gemischt werden müssen, ehe man sie zur Beschickung eines Ofens verwendet, hat es sich, besonders beim Betriebe größerer Öfen gezeigt, daß eine besonders feine Zerteilung der Hauptbestandteile Quarz und Koks nicht erforderlich ist, daß es sogar besser ist, die Zerteilung nicht so weit zu treiben, sondern diese Grundmateriale in Körnern von 2—4 mm Größe zu verwenden, weil die Charge dann besser porös bleibt und das Entweichen des Kohlenoxyds nicht unnötig erschwert. Aus demselben Grunde soll auch das Sagermehl nicht allzu fein sein. Man verwendet gewöhnlich Sagespane, welche eben noch durch ein Sieb der Nummer 4 durchfallen.

Immerhin müssen die Rohmateriale bis zu diesem Grade zerteilt sein, ehe man sie mischt und zur Beschickung des Ofens verwendet. Dazu wird

¹⁾ Die vorteilhafte Wirkung eines Zusatzes von Kochsalz wurde von Acheson bald erkannt. Man schrieb aber dem Umstand, daß man bei Gegenwart dieses Salzes besseres Produkt erhielt zuerst seiner Wirkung als Flüssigmittel zu.

die Kohle in Steinbrechern und dann zwischen Walzen zerkleinert und mit Hilfe eines Sieb- und Becherwerkes gesiebt. Das genügend kleine Korn, welches durch die Siebmaschen fällt, wird in dazu vorgeschene Behälter geführt (gelegentlich wohl auch in Säcke gepackt), das Große wandert in die Walzen zurück. Die Größe des Kernes richtet sich übrigens auch nach der Größe des verwendeten Ofens, mit je größeren Einheiten man arbeitet, desto größeres Korn verwendet man.

Der Quarz wird, wenn man nicht von feinem Quarzsand ausgeht, wie er auch in der Glasfabrikation verwendet wird, zunächst gebrochen, dann gemahlen. Um das Mahlen dieses harten Materials zu erleichtern, ist man meist genötigt, die Stücke bis zur Sinterung zu glühen und in Wasser abzuschrecken, ehe man sie durch die Mühlen schickt.

Obgleich man Kochsalz zusetzt, um die verunreinigenden und Aluminiumverbindungen möglichst unschädlich zu machen, muß man trotzdem bei der Auswahl der Rohmateriale darauf bedacht sein, Stoffe zu verwenden, welche möglichst wenig von diesen Verunreinigungen enthalten. Als kohlenstoffhaltiges Material wählt man deshalb am liebsten Rückstände von der Petroleumdestillation, den sogenannten Petroleumkoks oder besten Hüttenkoks. Sein hoher Aschengehalt (bis zu ca. 10%), besteht größtenteils aus Kieselsäure, schadet also nicht Hüttenkoks, der aus pyritischen Steinkohlen hergestellt ist, enthält allerdings oft auch mehrere Prozent Eisenoxyd und Tonerde, neben Phosphaten, Sulfaten usw., und ist daher nicht immer geeignet. In solchem Falle verwendet man, wenn Petroleumkoks nicht, oder nur zu einem zu hohen Preis zu beschaffen ist, lieber reine Anthrazitsorten. Ein zu hoher Gehalt an gebundenem Schwefel stört zwar bei Abwesenheit größerer Mengen Eisen und Aluminium die Karborundumbildung nicht, er belästigt aber die Arbeiter durch das beim Aufbrechen des noch warmen Ofens auftretende Schwefligsauregas, durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus dem erkalteten Ofen usw., leicht in unertraglicher Weise.

Die kohlenstoffhaltigen Materiale, welche in Verwendung stehen, enthalten durchschnittlich 85—90% Kohlenstoff. Wie groß die Verunreinigungen tunlicherweise sein dürfen, läßt folgende Analyse der Asche eines pennsylvanischen Koks beurteilen, welcher lange Zeit in den Werken der Carborundum Co am Niagara benutzt wurde und entsprach

SiO ₂	57	%
Fe ₂ O ₃	22,71	%
Al ₂ O ₃	17,34	%
CaO	1,81	%
SO ₃	0,01	%

Der Koks ist vorteilhafterweise so zu lagern und aufzubewahren, daß die Luft leicht durch ihn streichen kann, um ihn zu trocknen. Wenn auch ein geringer Feuchtigkeitsgehalt nicht schadet, ist trockener Koks doch besser zu mahlen und zu verwenden. Die Lufttrocknung reicht für diesen Zweck völlig hin, eine weitergehende Trocknung wäre nicht einmal wünschenswert, weil dann zu reichliche Verstaubung auftreten würde.

Unter den Verunreinigungen des Koks ist auch noch der Stickstoff zu erwähnen, welcher in geringen Mengen, in gebundener Form oder in Einschlüssen enthalten ist und befähigt sein durfte, in das Karborundum über-

zutreten, wenigstens ist ein geringer Stickstoffgehalt des letzteren mehrmals beobachtet worden, der vielleicht auf einen geringen Gehalt an Carbazosilizium $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$ zurückzuführen ist, welches sich im Ofen bilden durfte

Aus den Vorratsbehältern werden die einzelnen Rohmateriale in Karren abgezogen und in Posten von 100 bis 500 kg gewogen. Aus den Karren gelangen sie in einen Trichter, welcher sie einer Mischvorrichtung zuführt. Als solche verwendet man gewöhnliche Mischtrommeln mit geneigter Achse, oder andere geeignete Apparate mit Schnecken oder Flugelruhrn. Die Mischung muß sorgfältig erfolgen, sie wird in folgenden Gewichts-Verhältnissen durchgeführt:

Kieselsaure (Sand)	.	.	5220	kg
Koks	.	.	3440	"
Sagespane			1060	"
Kochsalz	.	.	180	"
			10000	kg

Für eine Tonne kristallisiertes Carborundum sind rund 5 Tonnen Reaktionsgemisch aufzuwenden.

Nach erfolgter Mischung wird das Gut mittels Elevator in große Vorratsbehälter überführt, welcher vorteilhafterweise über dem Ofenraum und derart angeordnet sind, daß das Gemisch, sei es durch ein Rohr, durch Transportbänder oder durch andre geeignete einfache Vorrichtungen in den Ofen gefüllt wird.

Dem Ofen wird allerdings nur äußerst selten bloß frisches Gemisch zugeführt, in der Regel wird jeder Beschickung vielmehr noch Gut zugeschlagen, welches von früheren Prozessen herruhrt. Niemals wird ja die ganze Charge beim Betriebe des Ofen restlos in Carborundum überführt, die äußeren noch unveränderten, oder wenig veränderten Schichten werden gesondert und mit frischer Mischung vermengt, einem andern Ofen wieder aufgegeben. Amorphos Carborundum, Ausschuß, Zwischen- und Abfallprodukt wird gleichfalls dabei oft wieder verwendet, und so wird neben frischem, noch unverbrauchtem Gemisch, schon halb verarbeitetes in die Vorratsgefäße geführt. Da eine ganz scharfe Trennung der Mischung, bez. des Abfall von den guten Carborundumkristallen beim Auslesen nicht möglich ist, gelangen unvermeidlicherweise auch kleine Carborundum-Kristalle in die Vorratsbehälter zurück, welche einen raschen Verschleiß der Transportvorrichtungen aus dem Behälter in den Ofen verursachen, die deshalb robust und einfach gebaut sein müssen.

5. Bau und Betrieb des Ofens.

Widerstandsofen mit Heizkern sind die einzige Ofentypen, welche für die Carborundumherstellung verwendet worden ist. Sie können mit Gleichstrom oder mit Wechselstrom betrieben werden; doch wird letztere Stromart wegen der leichteren Regulierung, und wegen des geringeren Anschaffungspreises der Regulierzvorrichtungen mit Recht bevorzugt.

Die ersten Öfen, welche für eine regelmäßige Herstellung von Carborundum in Verwendung gelangten, hatten Stromkapazitäten von ca. 60 KW und sie maßen zwischen den Elektroden etwa 1,5 m, waren rund 0,5 m breit und tief und lieferten 25 kg Carborundum in 6 Stunden. Nicht viel größere Öfen

sah ich noch im Jahre 1907 in der Carborundum-Fabrik in Benatek (Bohmen) in Betrieb, obgleich in Monogahela, in einem Betrieb, welcher noch immer einen Versuchsbetrieb vorstellt, schon 1895 mit 100 KW., gearbeitet worden war. Auch in Barmen stand ein 100 KW -Ofen fünf Monate lang in Betrieb und lieferte 14 Tonnen krystallisiertes Produkt. In Dresden wurde ein 300 KW -Ofen erprobt, in Rheinfelden ein 500 KW -Ofen. Die Carborundum-Co. in Niagara-Falls stellte aber bei ihrer Einrichtung gleich zehn Öfen von 746 KW. (1000 engl HP) auf und behielt diese Größe bei ihren ersten Produktionsvermehrungen bei. Erst viel später ging sie zu Ölneinheiten von doppelter, ja dreifacher Nutzleistung über.

Mit der Vergrößerung der Einheiten sucht man die Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung nach außen zu verringern, und die Betriebsführung zu vereinfachen. Letzteres scheint bei allzu großen Öfen aber nicht mehr erreicht zu werden, da neue Schwierigkeiten auftreten, und so dürfen Öfen von ca 1500 KW. Stromkapazität am ökonomischsten arbeiten.

Alle Carborundumöfen sind mit Heizkernen ausgerüstet, welche nach jeder Charge zum Teil oder zur Gänze erneuert werden müssen, wobei man freilich immer Reste des alten Heizkerne wieder verwendet. Ohne Heizkern wäre der Prozeß schwer durchzuführen, weil die Beschickung den Strom nicht leitet, wollte man sie aber durch Beimischen kohlenstoffhaltiger Materiale hinreichend leitfähig machen — eine Anordnung, welche Cowles in seinen Öfen getroffen hat — so mußte man mit einem so großen Kohle-Überschuß (oder so weitgehender Mahlung) arbeiten, daß man ein stark kohlehaltiges minderwertiges Produkt erhalten würde. Daß sich bei kleinen Ölen stabile, teste Heizkerne verwenden lassen, ist fraglos, bei den großen Abmessungen der heute allgemein (mit Ausnahme der Anlage in Benatek) verwendeten Öfen sind aber Heizkerne aus körnigem, oder stuckigem Material gewiß am praktischsten. Als Material für denselben wird gekörnter Petroleumkokks bevorzugt, dessen Korngröße sich nach der Größe des Öles richtet und der von Kokstaub frei sein soll, er muß deshalb gut gesiebt sein. Für große Ölen nimmt man Stücke von ca 20 cm, für kleine solche von 2—6 cm.

Durch viele Jahre hat sich die Carborundum-Co. allerdings veranlaßt gesehen, Stuckkohle zur Herstellung des Kernes zu verwenden. Dies geschah aber nicht aus technischen, sondern aus patenttechnischen Gründen. Im U S. A -Pat 319 795 war Cowles' nämlich ein elektrischer Ofen patentiert worden, in welchem Metalloxyde durch granulierte Kohle reduziert werden sollten. Der Ofen sollte mit einer Mischung beschickt werden, die soviel Kohle enthielt, daß sie von Haus aus hinreichend stromleitend war. Obgleich Acheson dem Reaktionsgemisch nur soviel Kohle zusetzt, als für die Reaktion notwendig ist, also lange nicht soviel, als erforderlich wäre, um das Gemisch von Haus aus stromleitend zu machen und die Stromleitung anfangs auf einen zentralen Kern, aus granulierter Kohle beschränkt, machte Cowles' geltend, daß er granulierte Kohle in Berührung mit dem zu reduzierenden Materiale verwende und dadurch sein Patent verletze. Das Appellationsgericht gab der Klage Cowles' statt, und um vom Patente Cowles' unabhängig zu bleiben, verwendete die Carborundum-Co. nach Fallung dieses Urteilsspruches Heizkerne aus massiven Kohlestaben von 10 · 10 cm Querschnitt und 86 cm Länge. Um diesem Heizkern genugend große Ober-

flache zu geben und seinen elektrischen Widerstand zu erhöhen, wurde er zickzackformig angeordnet. Er entsprach in dieser Form den Anforderungen ganz gut, wurde aber nach dem Erlöschen des Patentes 319 795 doch wieder durch einen Heizkern aus granuliertem Material ersetzt, welcher in großer dimensionierten Öfen leichter zusammenzusetzen und zu verwenden ist.

Die Verbindung des Heizkernes mit den Endelektroden erfolgt durch eine Schicht dicht zusammengepreßten Kokspulvers von 10—20 cm Länge (während des Betriebes geht dieses Pulver zum Teile in besser leitendes Graphitpulver über). Die Endelektroden bestehen aber aus stabil angeordneten Kohle- oder Graphitblocken, welche durch eine Metallfassung umschlossen

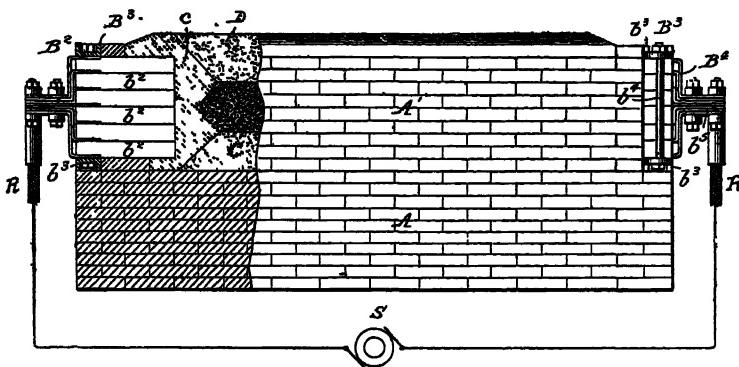


Abb. 74

sind und die Kontaktverbindungen mit den Kabelschuhen tragen. Es ist ein glücklicher Konstruktionsgedanke gewesen, nur die Stirnwände und die Otensohle stabil aufzumauern und die Endelektroden durch diese Mauern (aus feuerfestem Stein und feuerfestem Ton) hindurch zu führen. Die Öfen erhielten so die Form der Abb. 74, 74a welche späterhin nur wenig verändert wurde. Die Endelektroden b², b³ usw. wurden aus Kohlestaben (später aus Graphitblocken) von quadratischem Querschnitt zusammengesetzt. Kupferplatten b⁵ umfaßten die einzelnen Stäbe an ihrem äußeren Ende, waren durch Kupferbolzen fixiert und verbanden sie mit einem kompakten Helm, an welchen die Kabelschuhe angeschlossen wurden.

Die Strombelastung der Kohleendelektroden kann bei heutigen Elektrodenköpfen bis auf 4 Ampères pro qcm getrieben werden, so daß es jetzt

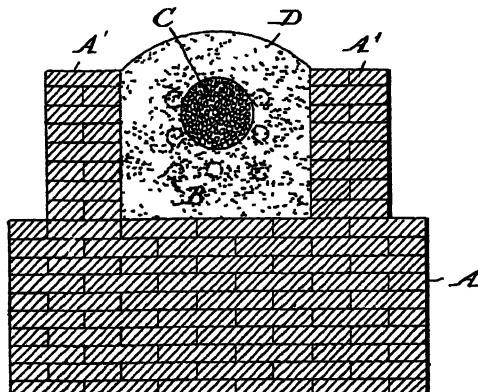


Abb. 74a

nicht mehr notwendig ist, die Endelektroden aus soviel Stücken zusammenzusetzen Kleinere Öfen (ca. 800—1000 HP.), kann man sogar schon mit Endelektroden ausrüsten, welche aus einem kompakten Block bestehen.

Zur Beschickung des Ofens wurde zunächst Reaktionsgemisch bis etwa zur mittleren Höhe der Endelektroden aufgeschichtet. Dabei wurden zwei Stahlplatten in je ca. 10 cm Abstand von den Endelektroden angebracht, um den Zwischenraum zwischen diesen Platten und den Endkohlen mit feinem Kohlepulver auszufüllen, welches die leitende Verbindung mit dem Heizkern herzustellen hat. In dem Maße, in welchem das Reaktionsgemisch D

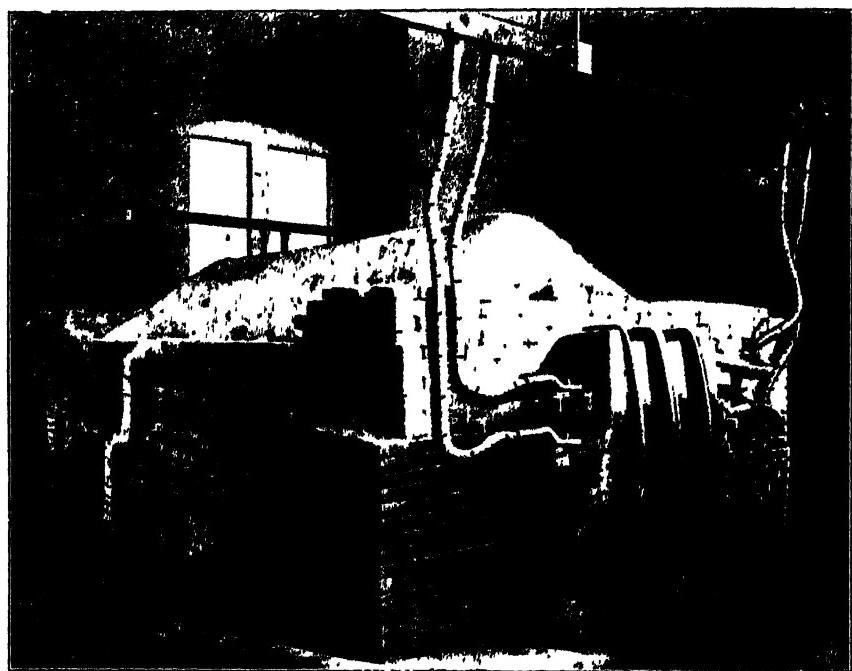


Abb. 75

aufgeschichtet wurde, führte man auch die Seitenwände A¹ aus 1—2 Reihen loser, feuerfester Ziegel auf. War etwa die mittlere Höhe der Elektroden erreicht, so wurde eine halbkreisförmige Grube für die Aufnahme des Heizkernes ausgehobelt. Das Material für den Kern wurde in diese Grube gelassen, nach oben abgerundet, so daß er die Gestalt eines Zylinders erlangte, das Verbindungs pulver e wurde, wie auf der Abb. 74 ersichtlich aufgeschichtet und fest zusammengestampft. Dann zog man die Eisenplatten heraus und fullte in den Ofen weiter soviel Beschickungsmaterial, daß der Heizkern zum Schluß etwa die Mitte einnahm, und daß die Charge wie auf der Abb. ersichtlich ist auch nach oben convex abgerundet, nach der Längsrichtung aber ziemlich gleichmäßig hoch aufgeschichtet war.

Um das Hineinrieseln von Reaktionsmaterial in die Poren des Heizkernes zu verhindern, wurde oft eine Lage Papier auf den Kern gebreitet, ehe man weiteres Beschickungsmaterial aufschichtete

Der Durchmesser des Heizkernes betrug bei den kleinen Versuchsofen (deren Größe etwa den Öfen in Benatek entsprach) ca. 20 cm. Bei den 1000 HP. Ofen der Carborundum-Co steigerte man ihn auf rund einen halben Meter, die Länge zwischen den Elektroden maß 5 m (bei 1,8 m lichte Breite und ca. 1,7 m Höhe). Die äußeren Dimensionen des Ofens waren 7 m Länge bei etwa 2,2 m Breite. Bei den Öfen von 2000 HP. Stromkapazität wurde der Durchmesser des Heizkerns auf 85 cm, die äußere Länge auf 12 m vergrößert, bei 3000 HP. auf über einen Meter und auch die Länge auf 17 m erhöht.



Abb. 76

Schaltet man den Ofen ein, so entwickelt er schon nach kurzer Zeit (beim 1000 HP.-Ofen nach ca. 20 Minuten), einen charakteristischen schwelenden Geruch infolge des Auftretens der flüchtigen Produkte, welche sich bei der beginnenden Erhitzung durch trockene Destillation des Holzmehls entwickeln. Bald darauf beginnt Kohlenoxyd aus den Fugen der Seitenwände und durch die Poren der Decke auszutreten. Wurde man langer zuwarten, so würde sich dieses Kohlenoxyd zwar von selbst entzünden, aber um zu verhindern, daß größere Mengen dieses giftigen Gases in die Raumatmosphäre gelangen und die Bedienungsmannschaft schädigen, zündet man das Gas gleich an. Die erst kleinen Kohlenoxydflammen wachsen nach und nach, zwei Stunden nach dem Einschalten zeigt der 1000 HP.-Ofen das Bild der Abb. 76.

In dem Maße, in welchem die Erhitzung des Kernes fortschreitet, breitet sich auch die Reaktionszone in radialer Richtung vom Zentrum aus. Während zuerst die Reaktion nur in der unmittelbaren Umgebung des Kernes aus-

gelöst wird, beteiligen sich immer weitere Schichten an derselben, weil nunmehr auch die dem Kerne anliegenden, oder nahestehenden Schichten sukzessive in Karbid übergehen, einen Teil der Stromleitung übernehmen und die erhitzende Sphäre über einen immer größeren Querschnitt des Ofens ausbreiten.

Die Leitfähigkeit der Charge erhöht sich aber während einer Operation nicht allein dadurch, daß sich der leitende Querschnitt vergrößert, sondern auch dadurch, daß der Heizkern selbst besser leitend wird, indem ein Teil des Kernmaterials in Graphit übergeht, ferner, weil Kieselsäure und andere, die Leitung verringernde Verunreinigungen aus demselben durch Verdampfung entfernt werden usw. Wurde man schon vorgeheiztes Material für den Heizkern verwenden, so wurde die Anheizung des Ofens schneller erfolgen und die Behandlung einer Charge würde weniger Strom verbrauchen, die Ersparnis

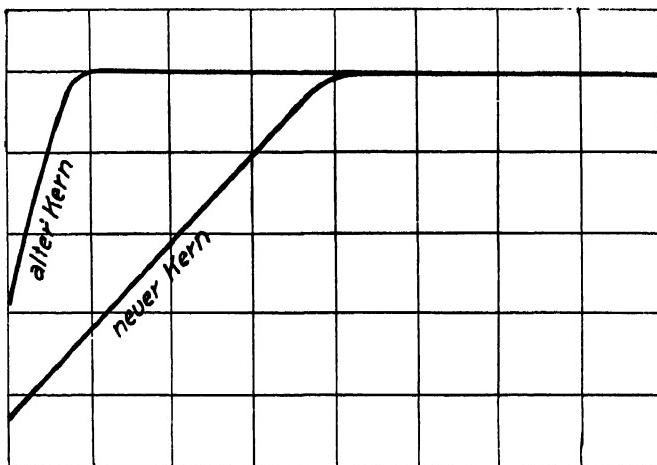


Abb 77.

ware aber geringer als der Stromaufwand, der auf die Vorbehandlung des Kernmaterials aufgewendet werden mußte. So sucht man schon benutztes Kernmaterial, wenigstens so vollständig als es geht, beim Abtragen der fertig behandelten Charge zurückzugewinnen und dem nächsten Heizkern wieder beizumengen, benutzt also Kerne, die nur zum Teil aus frischem, zum Teil aus schon vorbenutztem Kernmaterial bestehen (Abb 77.) Manche Fabriken nehmen den Heizkern überhaupt nicht heraus, verzichten lieber auf das darunter liegende Karborundum und schichten nur die erforderliche Menge frischer Kernkohle auf den Rest des alten Kernes. Denn die ganze Charge, auch der Heizkern selbst sinken während der Strombehandlung in sich zusammen. Die Raumerfüllung des Endproduktes ist ja eine wesentlich kleinere wie die der Beschickung, sie verhält sich zu derselben, wenn man von den Hohlräumen absieht, rund wie 4 : 1. Das Raumverhältnis ist ubrigens abhängig von dem Zustande, in welchem die Rohmateriale verwendet werden, auch die Hohlräume, welche vorhanden sind, hängen ja davon ab, z. B. nimmt feuchter Quarzsand weniger Raum ein, wie trockener usw.

Beim Fortschreiten des Prozesses sieht man deshalb die Decke sinken, während es rot durch dieselbe schimmert, und kann an dem Grade des „Setzens“ der Beschickung den Grad des Fortschrittes der Reaktion geradezu schon äußerlich verfolgen. Viel besser gelingt diese Kontrolle durch Beobachtung der Meßinstrumente. Zu Beginn der Operation ist die Stromstärke bei voller Spannung ziemlich niedrig. Die Anfangsspannung variiert meistens von 200—250 Volt. Nach und nach steigt die Stromstärke an, bei Verwendung alten Kernmaterials schneller, bei Verwendung ganz frischen Kernmaterials langsamer. Im ersten Falle braucht man beim 1000 HP.-Ofen etwa eine Stunde, ehe das Maximum der Kilowattzahl erreicht ist, bei frischem Kerne bis zu 4 Stunden (s. Abb. 81). Von da ab regelt man gewöhnlich den Gang auf



Abb. 78.

Erhaltung dieser, der Vollbelastung entsprechenden Kilowattzahl, wobei man sukzessive die Stromintensität ansteigen und die Spannung abnehmen sieht, bis die Erreichung eines gewissen Minimums an Spannung (gewöhnlich 60—75 Volt) die Beendigung der Operation anzeigt. Beim 1000 HP.-Ofen ist die Stromstärke dann ca. 10 000 Ampere. Eine Fortsetzung der Heizung würde unrationell sein, weil die Ausbeute dann geringer wird, obgleich nennenswerte Teile der Charge noch in Carborundum übergeführt sind. Auch wurde eine zu weitgehende Ausbreitung der Heizzone das Ofenmaterial gefährden usw., denn die eigentlichen Wände des Ofens bildet der Teil der Mischung, welcher unverändert bleibt.

Ein allmählich nachlassender Gasdruck, starkere Gelbfärbung der kleiner werdenden Kohlenoxydflammen, das Setzen der Charge bis unter die Ofenränder usw., sind äußere Kennzeichen dafür, daß die Reaktion langsam zu

werden begunnt und ihrem Ende entgegengesetzt. Bessere, zuverlässigere Kennzeichen ergibt die Ablesung der elektrischen Meßinstrumente. Die Erfahrung lehrt aber am besten, wie lange man einen Ofen bei stets gleicher Zusammensetzung von dem Zeitpunkte an unter Strom hält, von welchem er das Maximum der Energie aufzunehmen beginnt (ca. 32 Stunden im 1000 HP.-Ofen).

Sobald ein Ofen ausgeschaltet ist, wird ein anderer an seiner Stelle eingeschaltet. Der ausgeschaltete Ofen soll möglichst schnell abkühlen, dazu tragt man die losen aufgeschichteten Ziegel sobald und soweit ab, als es geht, meist etwa bis zur Hälfte (Abb. 78), die lockere, noch unveränderte Mischung wird entfernt, dann muß einige Stunden gewartet werden, ehe der Ofen weiter erkaltet ist. Früher ließ man wohl einen Ofen einen ganzen Tag stehen, ehe man daran ging, ihn auseinanderzuziehen, jetzt sucht man diese Abkühlungszeit aber nach Möglichkeit abzukürzen, was allerdings die Arbeit am Ofen für die Bedienungsmannschaft (besonders beim Auftreten schwefligeäuren Gases), zu den unangenehmsten gestaltet.

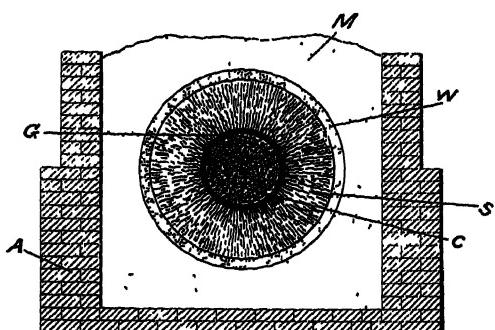


Abb. 79.

Abb. 79 zeigt die Zusammensetzung der Charge nach der Operation im Querschnittschematisch an. Beim Abtragen stößt man zuerst auf lockere, unveränderte Mischung M, dann auf eine Kruste gleichfalls noch nicht chemisch umgesetzten Materials, in welcher sich der größte Teil des Kochsalzes vorfindet, weiter auf eine graugrune Masse W („white stuff“), welche das kristallisierte Carborundum umgibt und mit Kondensaten der minder fluch-

tigen Verdampfungsprodukte durchsetzt ist, auch amorphes Carborundum oder Siliziumkarbidoxyde enthält. Entfernt man sie, so erscheint die Zone S aus kristallisiertem Siliziumkarbid, das gewünschte Produkt, das bei einer Durchschnittsoperation im 1000 HP.-Ofen in Mengen von etwa 3150 kg Gewicht und in einer Schicht von ca. 40 cm Stärke vorhanden ist. Diese Schicht sondert man natürlich möglichst sorgfältig vom andern Material. Sie besteht in ihrem äußeren Teil aus kleinen, unscheinbaren Kristallen, deren Größe und Farbenglanz um so mehr zunimmt, je mehr man sich dem Heizkern nähert. Legt man letzteren bloß, so sieht man, daß sich um ihn eine Schicht von 1—4 cm Dicke gebildet hat, welche aus Graphit besteht, aber die Form von Carborundumkristallen bewahrt hat und die offenbar durch Zersetzung zuerst gebildeten Carborundums infolge Überhitzung entstanden ist. Bei Fehloperationen, bei welchen aus irgend einem Grunde eine allzu starke Überhitzung des Kernes eingetreten ist, kann diese Schicht viel größere Dicke annehmen, bis zu 20 cm und darüber.

Früher trug man gewöhnlich das Kernmaterial und das Carborundum nebeneinander ab, jetzt verfährt man gewöhnlich so, daß man den Heizkern zunächst an einer Stelle bloßlegt, das Kernmaterial mittels langer und schmaler Schaufeln möglichst vollständig aus den sich dabei im Carborundum bildenden,

etwa zylindrischen geformten Hohllungen entfernt und erst dann daran geht, den Ofeninhalt weiter von oben nach unten abzutragen, 70—75% des Kernmaterials lassen sich so wieder gewinnen.

Die so herausgeschaufelte alte Kernmasse (old core) wird, wie bereits erwahnt, zur Bildung des nachsten Heizkernes nach einer Siebung unter Zusatz frischer Kernkohle verwendet.

Die Abb 79 stellt das Bild des Ofens nur in schematischer Art dar, in Wirklichkeit sind die Querschnitte schon von Haus aus nicht so genau kreisformig, und sie entfernen sich von dieser Form erst recht wahrend des Betriebes, infolge des Setzens der Beschickung. In Wirklichkeit bildet das erzeugte Carborundum auch keinen Hohlzylinder, sondern es weist nach außen eher die Form eines Ellipsoids auf, weil die Bildung in der Mitte des Ofens sich über einen größeren Querschnitt ausdehnt als an den Stirnwänden desselben.

Die Operation verläuft auch nicht immer glatt und ohne jede Störung. Manchmal tritt während des Betriebes eine Erscheinung auf, die man als „Blasen“ (blowing) bezeichnet, und die recht unangenehm werden kann, sie besteht darin, daß gelegentlich Gase mit lautem Sausen oder Heulen aus der Mischung herausbrechen, die Decke zerreißen und weißglühende Massen aus dem Innern nach außen schleudern oder mitreißen.

Man erklärt das Auftreten dieser Störung durch Bildung von Inhomogenitäten in der stellenweise unporos gewordenen Mischung, welche zur Ansammlung größerer Mengen von Siliziumdampf an einer Stelle Gelegenheit geben, dessen Gasdruck so hoch steigen kann, daß es zu derartigem Durchbruch kommt. Beim Verbrennen in der Luft entsteht dann das sausende Gerausch. In der Tat setzen die ausbrechenden, an der Luft mit intensiv gelber Flamme verbrennenden Gase an kalten Körpern, die man in die Flamme hält, sofort einen weißen Niederschlag von Kieselsäure ab. Dieses Auftreten von Siliziumdampf läßt sich meist auf unrichtige Zusammensetzung der Mischung, bez. unvollkommene Mischung ihrer Bestandteile, oder auf Rückzersetzung von Siliziumkarbid infolge lokaler Überhitzung usw., zurückführen. Ist dieses „Blasen“ sehr heftig, so hilft man sich am besten dadurch, daß man den Ofen ausschaltet und soweit erkalten läßt, daß man den von den ausgebrochenen Gasen gebildeten Hohlraum aufdecken und mit neuer Mischung füllen kann. Das Blasen, eine anfangs häufigere Erscheinung, ist mit zunehmender Übung im Betrieb und im Zusammensetzen der Öfen viel seltener geworden.

Silizium, welches sich während des Prozesses bildet, kann aber auch zu anderen Störungen Anlaß geben, wenn es in geschmolzenem Zustand in den kalteren Teilen (in den heißeren wird es ja verdampft), durch die porose Beschickung nach unten durchsickert, weil es alle Steinmaterialien, auf welche es dann trifft, glatt durchfräßt.

Auch das Kohlenoxyd, welches sich in großen Mengen während der Reaktion bildet, kann zu argen Störungen Veranlassung geben, wenn der Ofeninhalt nicht porös genug bleibt, daß es ungehemmt austreten kann. Es ist schon vorgekommen, daß dieses Gas sich bei großen Öfen einen Weg unterhalb des Ofens gebahnt und an Orten angesammelt hat, wo es mit explosionsartiger Wucht plötzlich ausbrach und Schaden anrichtete.

Diese an großen Öfen gesammelten Erfahrungen haben dazu geführt, daß man die Öfen im Detail etwas anders durchgebildet hat und sie auch in etwas anderer Art beschickt.

Nach wie vor rustet man die Öfen mit zwei stabilen, aus feuerfesten Steinen gemauerten Stirnwänden aus (Abb 80), die sich über der Ofensohle erheben und die Endelektroden *E* durchtreten lassen. Die Sohle wird bei größeren Öfen meist nicht mehr auf einem Fundament angeordnet, welches sich über den Boden des Arbeitsraumes erhebt, sondern man versenkt sie lieber in den Boden, um das Füllen und Entleeren des Ofens zu erleichtern. Die Ofensohle bedeckt man dann mit Beton, Granitplatten oder feuerfesten Steinen. *B.* Um nun das Durchsickern von flüssigem Silizium nach unten

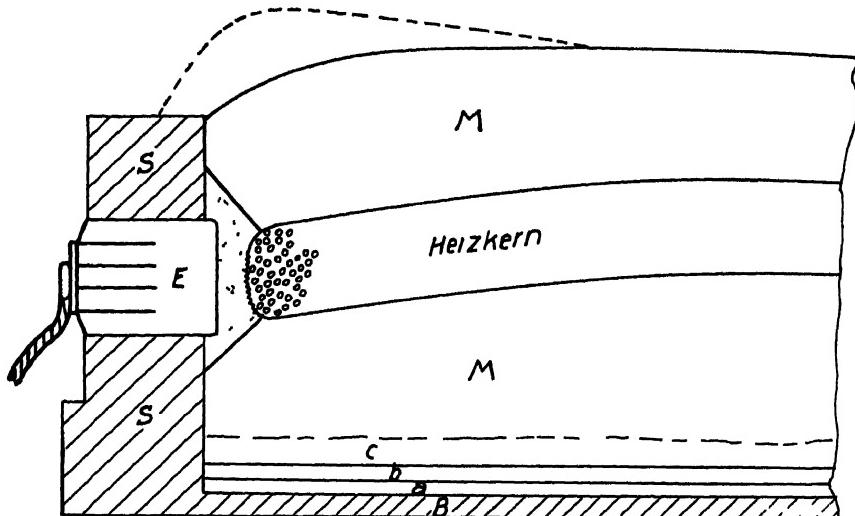


Abb. 80

zu verhindern, oder mindestens zu erschweren und unschädlich zu machen, bedeckt man die Sohle erst mit einer Schicht *a* von Holzmehl oder Holzwolle, auf welche man eine dicke Lage von Quarzsand *b* folgen läßt. Auf diese Unterlage breitet man erst Beschickungsmischung *c* in sicher hinreichend dicker Schicht aus. Beim jedesmaligen Entleeren des Ofens ist zu prüfen, ob diese Schichten *c* gut gehalten hat. Ist dies stellenweise nicht der Fall gewesen, so ist die betreffende Partie aufzugraben und instand zu setzen, ehe man eine neue Charge vornimmt.

Da die Erfahrung beim Ofenbetrieb ferner gelehrt hat, daß sich die Ofenbeschickung an den Enden weniger stark setzt, wie in der Mitte, was zur Folge hat, daß ein geradlinig in horizontaler Ebene von einer zur andern Endelektrode geführter Kern nach dem Betrieb nach unten durchhangt (hin und wieder in so starkem Maße, daß die Mischung unter dem Heizkern nicht mehr zur Wärmeisolation ausreicht.) Sucht man dem durch zweckmäßige Anordnung und durch richtige Wahl der Zusammensetzung der Schichten *b*

und c entgegenzutreten. So trachtet man bei größeren Ofen einer solchen Durchbiegung des Kernes dadurch vorzubeugen, daß man den Kern in der Mitte des Ofens hoher lagert als an den Enden, ihn also nicht in gerader, sondern in einer nach oben gewölbten Linie durch den Ofen führt (Abb. 80).

Die Verbesserung der Fabrikation von Elektrodenkohlen ermöglicht es heute viel größere Elektroden zu verwenden, als man vor zwanzig, oder gar vor dreißig Jahren zur Verfügung hatte, wo man Kohlen von 10×10 cm Starke verwenden mußte¹⁾. Die Endelektroden können demgemäß aus viel weniger Einzelstücken zusammengesetzt werden, wie früher, wodurch die ganze Anordnung derselben viel einfacher und übersichtlicher wird. Auch die Haltbarkeit der Kohlen ist erhöht worden, so daß ein Auswechseln nur in sehr langen Zeiträumen erforderlich ist. Der Verschleiß der Kohlen entspringt hauptsächlich einer Oxydation derselben.

Um sie davor besser zu

bewahren, wird das Reaktionsgemisch an den Ofenwänden gelegentlich höher aufgeschichtet als in der Mitte und die Elektroden werden durch ausreichende Mengen gut zusammengestampften Kontaktspulvers geschützt (was für die Kontaktverbindung mit dem Heizkern ohnedies nur von Vorteil ist). Sorgfältiger als früher sieht man aber darauf, daß die Endelektroden luftdicht durch die Stirnwände geführt werden, und daß sich auch während des Betriebes keine Undichtigkeiten und Fugen bilden, durch welche Flammen durchtreten könnten. Man stellt deshalb die den Elektroden benachbarten Mauersteine vorteilhafterweise aus Massen her, denen reichliche Mengen amorphen (weil minderwertigen, aber ebenso warmebeständigen) Carborundums zugesetzt sind und dichtet alle Fugen zwischen den Elektrodenteilen und den Stirnmauern mit einem Kitt aus Teer, Graphit und Kohle aus, damit sie zu einer festen, gasundurchlässigen, thermisch und mechanisch widerstandsfähigen Wand zusammenbacken.

Außen werden die Elektrodenkohlen durch eine geeignete eiserne Spannvorrichtung zusammengehalten. Man verwendet dabei Fassonstücke, welche ein Auswechseln (evtl. Umkehren) schadhaft gewordener Kohlen in kurzer Zeit ermöglichen; doch halten die Kohlen in gut geführten Betrieben etwa ein Jahr lang.

¹⁾ Bei der Carborundum Co. vereinigte man $5 \times 5 = 25$ zu einem Elektrodenblock, in Benatek $3 \times 3 = 9$

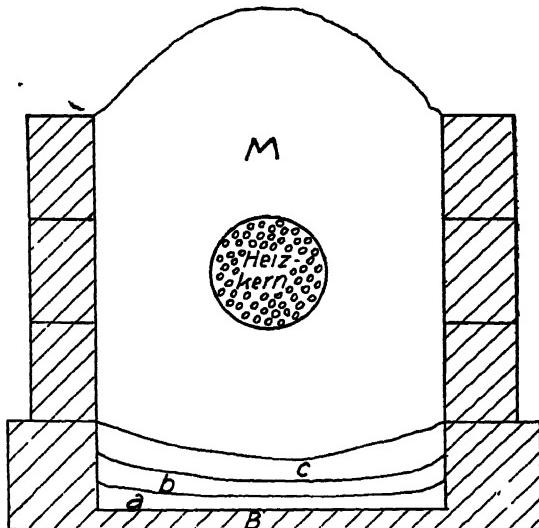


Abb. 80 a.

Die Stromverbindung der Elektrodenkohlen erfolgt durch Kupferbleche, welche zwischen je zwei Kohlen etwa 40—60 cm weit geführt werden, mit ihnen zusammengepreßt sind und dabei nach außen soweit vorstehen, daß man sie zusammenbiegen und durch Bolzen miteinander verbinden kann, oder mit Fassonkopfen aus Bronze, auf welche man die Kabelschuhe anschraubt. Oder man verwendet auch, direkt in die Kohlen, etwa 15—20 cm tief hineingeschraubte Kupferbolzen, welche man miteinander durch eine Armatur verbindet zur Herstellung des Kontaktes. Die Aufrechterhaltung guten Kontaktes ist natürlich nicht nur für den klaglosen Betrieb, sondern auch zur Schonung der Elektrodenkohlen wesentlich. Da der vollbelastete 1000 HP.-Ofen etwa 10 000 Ampere, der 2000 HP.-Öfen etwa 16—20 000 Ampere, der 3000 HP.-Öfen gar bis zu 30 000 Ampere aufzunehmen hat, werden hohe Anforderungen an die Stromtrager und an die Verbindungsteile gestellt. Um die Herstellung und Losung der Verbindungen zu erleichtern, was ja bei einem Prozeß, welcher diskontinuierlich (in Arbeitsperioden von 36 bis zirka 50 Stunden je nach Größe der Einheiten) geführt wird, wichtig ist, verwendet man, wie aus den Abbildungen ersichtlich ist, biegsame starke Kabel, welche den Strom von den Stromleitungsschienen zu den Elektrodenköpfen führen. Auf der Abb. 78 sieht man die Stromleitungsschienen über den Öfen angeordnet, in neueren Betrieben führt man aber die biegsamen Kabel meist lieber herab und verlegt die Stromleitungsschienen unter die Öfen.

Da das Auftreten von Schwefligsauredampfen beim Betriebe von Carborundum-Öfen fast unvermeidlich ist, erweist es sich als unvorteilhaft, Aluminium als Leitungsmaterial für die Stromschienen zu verwenden, weil dieses Metall gerade von diesem Gase ziemlich schnell angegriffen wird.

Um das Auskühlen und Öffnen der Öfen zu beschleunigen, stellt man die Seitenwände nicht mehr, wie auf Abb. 82 dargestellt, aus einzelnen Ziegeln mit der Hand her, sondern man verwendet größere, feste Teilstücke zu ihrer Zusammensetzung und bewegt dieselben mit Hilfe von Laufkatzen von und zum Ofen.

Da jeder Ofen nur zeitweise in Betrieb steht und da das Auskühlen, Entleeren und das Erneuern der Beschickung des Öfens langere Zeit im Anspruch nimmt, müssen für die Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Erzeugung mehrere Öfen verfügbar sein.

In der Carborundum-Fabrik in Niagara-Falls waren zur Zeit meines Besuches die Öfen in Reihen von 5 aufgestellt, von welchen jederzeit ein Ofen unter Strom gehalten wurde, während die 4 andern für die angeführten Zwischenoperationen zur Verfügung standen. Damals ließ man die (1000 HP.-Öfen) rund 36 Stunden unter Strom stehen und 2, ja sogar 3 Tage lang auskühlen, ehe man sie entleerte. Heute beschleunigt man die Abkühlung sehr, verwendet aber größere Öfen, so daß die Zahl der verfügbaren Öfen, die zum standigen Betriebe eines Ofens da sein müssen, kaum hat verringert werden können.

Die Fabrik arbeitete zuerst mit 10, dann mit 15 Öfen. Als ich sie 1907 sah, wurde mir ein Ofenraum mit 10 Öfen gezeigt, ein zweiter ebenso großer wurde gesprachswise erwähnt. Seitdem soll die Anlage wesentlich vergrößert worden sein. Eine kleinere Anlage wurde in Canada errichtet. In La Bathie

(Savoyen) besteht eine Anlage mit Serien von je 4 Ofen, auch in Deutschland wird Carborundum in großem Maßstabe erzeugt, in Böhmen wurde nur eine kleine Fabrik in Benatek errichtet, zirka 500 HP, obwohl die Landerbank seinerzeit die Acheson-Patente für Österreich, Rußland, Frankreich, Belgien und Holland um die ansehnliche Summe von 78 000 Pfund Sterling erwarb.

Jeder 1000 HP -Ofen erzeugt in 36 Stunden rund 3150 kg kristallisierten Carborundums neben 400—500 kg nur teilweise umgesetzten, bzw amorphen Materials. Daraus berechnet sich ein Energieaufwand von rund 8,5 Kilowatt-stunden pro 1 kg Carborundum (in den kleinen Ofen in Benatek verbrauchte man pro 1 kg Carborundum fast die doppelte Energiemenge). Die Energie-ausbeute ist bei 2000 HP -Ofen eine noch etwas bessere (rund 7,5 Kilowatt-stunden pro 1 kg Carborundum), sie wird bei weiterer Vergrößerung des Ofens aber kaum mehr gesteigert (Abb. 81).

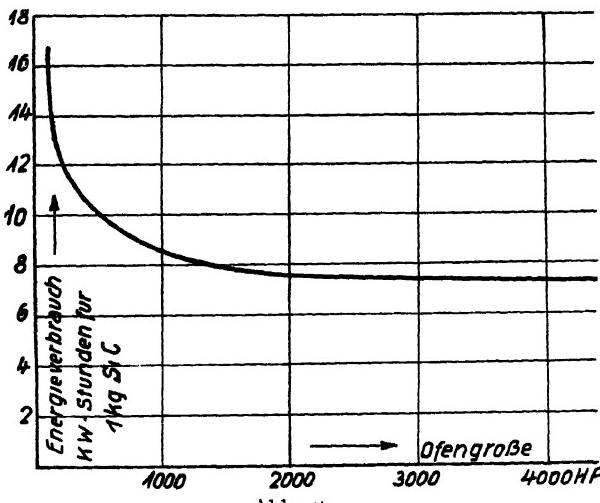


Abb. 81

Bei der Bildung von 3150 kg Carborundum entstehen nicht weniger als 3400 kg Kohlenoxyd, die verloren gegeben werden, bzw mit freier Flamme verbrannt werden, ohne daß man ihre Verbrennungswärme in nennenswerter Weise dienstbar machen würde Allerdings ist es keine leichte Aufgabe, dieses Gas ohne allzugroße Erschwerung des Betriebes gefahrlos zu sammeln und einem nutzlichen Verwendungszwecke zuzuführen, selbst in einfacheren Fällen hat man davon Abstand genommen, und bis heute muß dieses Problem für die Carborundumfabrikation sowohl, wie bei analogen Prozessen, als ungelöst bezeichnet werden, wenn es auch nicht an Vorschlägen zur Lösung dieser Frage gefehlt hat Als Beispiel eines solchen mag das U. S. A -Patent 935 937 von W Acheson Smith angetuhrt werden, in welchem empfohlen wird, den Ofen an den Seiten durch zwei gasdichte Kammern abzuschließen, in welchem das Kohlenoxyd gesammelt und abgezogen werden kann.

Die natürliche Verwertung des Kohlenoxydgases wäre wohl in einer Verwendung desselben zur Vorheizung der Öfen zu sehen, durch welche ein Teil der elektrischen, dem Ofen zuzuführenden Energie erspart werden könnte und Tone, der Leiter der Carborundum-Fabrik an den Niagarafällen hat eine solche (eventuell auch durch Kohleüberschuss und Anblasen des Ofens zu erzielende) Vorheizung im U.S.A.-Patent 908 357 auch vorgeschlagen; doch ist es meines Wissens bei Vorschlägen geblieben, ohne daß die Fabrikationsweise eine Änderung erfahren hätte. In der Tat werden wir später sehen, daß selbst bei der Verwendung geschlossener Öfen, bei welchen die Ableitung des Kohlenoxyds keine Schwierigkeit bereitet, eine halbwegs rationelle Verwertung des Gases heute noch kaum gelingt.

6. Ofenleistung und Theorie des Ofens.

Die Nutzleistung der Öfen ist eine Funktion der erzielbaren Wärmeausnutzung und der Höhe des Stromteiles, welcher der Herstellung wertvollen Produktes dient. Niemals bildet ja kristallisiertes Carborundum das einzige Produkt einer Operation Neben Graphit, welches durch Zerstörung schon gebildeten Produktes, also unter Ausbeuteverlust entsteht, findet sich immer auch ein Anteil minderwertigen amorphen Carborundums, meist mit Siliziumsauerstoffkohlenstoffverbindungen durchsetzt, im Olen vor.

Während sich die Menge Graphits, welche entsteht durch gute Betriebsführung, welche allzugroße Überhitzung usw vermeidet, auf ein Minimum herabdrücken läßt, lehrt die Erfahrung, daß der prozentuelle Anteil, in welchem amorphes Produkt auftritt, in großen Öfen kleiner ist, wie in kleinen Einheiten. Dies befremdet nicht, denn das amorphe Carborundum tritt immer an der Außenzone des kristallisierten auf, also in den Gebieten, in welchen die Temperatur weniger hoch gestiegen ist, und in kleineren Öfen, die einer Abkühlung von außen starker unterworfen sind, ist diese Zone verhältnismäßig größer, wie in großen Einheiten. Die Vergrößerung der Einheiten bringt also doppelte Energieersparnis mit sich. In 150 KW-Einheiten verbraucht man pro 1 kg SiC etwa 12 KW-Stunden und gewinnt nur etwa 80% SiC in kristallisierter Form, im 760 KW-Ofen sind mit einem Energieaufwand von 8,5 KW.-Stunden 86—88% des SiC in kristallisierter Form zu erhalten. Dieses Ausbeuteverhältnis kann übrigens auch durch die Betriebsweise etwas beeinflußt werden. Laßt man den Ofen langer laufen, dehnt also die Zone starker Erhitzung über einen größeren Querschnitt des Ofens aus, etwa so weit, daß selbst die Decke des Ofens auf dunkle Rotglut gebracht wird, so wird das Temperaturgefälle nach außen kurzer, die Zone, in welcher die Temperatur nur zur Bildung amorphen, nicht mehr zur Bildung kristallisierten Produktes ausreicht, dunner, der Prozentsatz an amorphem Produkt wird dadurch verringert, allerdings aber auch die Wärmeökonomie des Ofens, so daß ein hoherer Ausbring an Kristallen durch höheren Energieverbrauch pro 1 kg Produkt erkauft wird.

In einer Abhandlung über die Leistungen elektrischer Öfen hat J. W. Richards¹⁾ die Wärmeökonomie des Carborundumofens von 1000 HP.

¹⁾ Electrochemical Industrie Bd. 1. Transactions Amer. Electrochem. Soc. II 57.

einer Berechnung unterzogen. Unter der Annahme, daß bei 36stündigem Betriebe dieses Ofens 3180 kg kristallisiertes SiC erzeugt werden, berechnet er, daß 42 % der Energie dazu verwendet werden, den Kern und die Be- schickung auf die erforderliche Temperatur zu bringen, 34,5 % der Energie für die endothermische Reaktion verbraucht werden, so daß die Nutzleistung des Ofens 76,5 % betragen würde.

Das amorphe Carborundum wird dabei vernachlässigt; da dieses zwar nicht denselben Wert besitzt, wie das kristallisierte, aber doch nicht ganz wertlos ist (zumal da es sich mit weit geringerer Energiezufuhr in kristallisiertes verwandeln läßt, was freilich in der Regel unrentabel ist), ist die wirkliche Energieausnutzung noch etwas besser. Die Energie, welche zur Verkohlung des 12 % der Mischung ausmachenden Sagemehls, zum Verdampfen von Feuchtigkeit, Kochsalz und von Verunreinigungen verbraucht wird, ist von Richards mit Recht unberücksichtigt geblieben, da diese Energie für den eigentlichen Fabrikationszweck verloren geht. Zu berücksichtigen wäre sie nur, wenn man diese Rechnung dazu benutzen will, zu beurteilen, welcher Spielraum noch zur Verbesserung der Energieausnutzung vorhanden ist. Und auf Grund der vorliegenden Berechnung muß man, wenn die der Berechnung zugrunde gelegten Warmetonungen und spez.-Wärmen richtig geschätzt sind (mag die Ausbeute auch etwas hoch gegriffen sein), die Ansicht gewinnen, daß der Spielraum kein allzu großer ist, daß der 1000 HP.-Ofen vielmehr schon recht ökonomisch arbeitet. Allerdings sind derartige Berechnungen nicht allzu zuverlässig, weil die Warmetonungen usw. in hohen Temperaturgebieten, welche in Frage kommen, unbekannt sind und nur geschätzt werden können. Im vorliegenden Falle wird das Resultat der Rechnung allerdings noch durch die Erfahrung bestätigt, daß eine bessere Wärmeökonomie bei weiterer Vergroßerung der Ofen kaum mehr zu erzielen sein durfte. Die graphische Extrapolation, Abb. 81, zeigt dies in augenfälliger Weise.

In einer interessanten Studie hat Fitz-Gerald¹⁾ die thermischen Verhältnisse des Ofens berechnet. Obgleich seine Rechnungen keine Ergebnisse liefern, welche man ohne weiteres praktisch verwerten kann, mögen sie als orientierende Richtlinien in ihren Hauptzügen hier wiedergegeben werden.

Geht man vom Idealfall aus, daß der Kern die Form eines Zylinders besitzt, seine Temperatur und seinen elektrischen Widerstand von einem bestimmten Zeitpunkt ab nicht mehr ändert, sowie, daß konzentrische Schalen um diesen Zylinder isotherme Flächen vorstellen, so folgt, daß die Wärmemenge, welche durch die Flächeneinheit solcher konzentrischen Zylinderflächen fließt, der Entfernung von der Achse umgekehrt proportional sein muß. Hat der Kern die Temperatur T, bedeutet t die Temperatur, bei welcher Carborundum gebildet wird, r den Radius des Kernes, l seine Länge, R den Radius der Außenfläche des Carborundumzylinders, so gilt für den Wärimestrom die Gleichung

$$\frac{dT}{dr} = \frac{a}{r}$$

¹⁾ Electrochem. Metall. Ind. II 342 (1908). Engelhard Monographien XIII 10

worin a eine Konstante darstellt. Integriert man in den Grenzen t und T und lost nach a auf, so ergibt sich:

$$Q = \frac{T-t}{\ln \frac{R}{r}}$$

Die Warmemenge, die pro Sekunde durch den Carborundumzylinder fließt, ist

$$\begin{aligned} Q &= -2\pi r l k \frac{dT}{dr} \\ &= 2\pi l k a \\ &= \frac{2\pi l k (T-t)}{\ln \frac{R}{r}} \\ \text{folglich. } \ln \frac{R}{r} &= \frac{2\pi l k (T-t)}{Q}, \end{aligned}$$

darin bedeutet k die Wärmeleitfähigkeit, welche im ganzen Carborundumzylinder als konstant angenommen wird. Diese Gleichung sagt aus, daß der Logarithmus des Verhältnisses des Außenradius des Carborundumzylinders zum Innenradius, das ist zum Radius des Heizkerns, bei gleichbleibender Ofenlänge (bzw. Länge des Heizkernes) dem Temperaturunterschied an der Außenfläche des Kerns und des Carborundumzylinders proportional ist. Nun ist t die Temperatur, bei welcher sich Carborundum bildet (rund 1620 Grad, s. S. 54), nicht zu unterschreiten, die Temperatur T ist von Haus aus nicht gegeben, sie soll natürlich möglichst hoch sein, sie darf aber rationellerweise die Zersetzungstemperatur nicht überschreiten, welche bei rund 2200 Grad liegt. Es ergibt sich somit

$$\ln \frac{R}{r} = 1160 \frac{\pi l k}{Q},$$

Da der Radius des Carborundumzylinders im Verhältnis zum Radius des Heizkernes steigt, ist cet. par das Arbeiten mit Kernen von großem Durchmesser vorteilhafter, weil das erhaltene Carborundumquantum natürgemäß mit dem Quadrat des Radius ansteigt¹⁾.

Verfügt man über einen Ofen, welcher mit der Spannung E , der Stromintensität I (soweit beide Ziffern, oder wenigstens ihr Produkt, als konstant angesehen werden können) bei einer Kernlänge L und einem Kernradius R zufriedenstellend arbeitet, so lassen sich die entsprechenden Ziffern E' , I' , R' , L' für einen anders dimensionierten Ofen bestimmen, wenn man davon ausgeht, daß die Temperatur auf dem Umfang des Kernzylinders dieselbe sein muß um ein ähnliches Resultat zu erzielen, d. h. daß die Strombelastung des Kerns in Watt pro Flächeneinheit seiner Heizoberfläche in beiden Öfen dieselbe bleiben soll. Vorausgesetzt ist bei dieser Rechnung, daß der elektrische Widerstand der Kerne beider Öfen derselbe ist, was nur dann zutrifft, wenn man die Korngröße der Kernkohle nicht wesentlich verändert. (In Wirklich-

¹⁾ Electrochemical Industrie Bd. I. Transactions Amer. Electrochem. Soc II 75

keit wird dieselbe in großen Öfen viel größer bemessen, wie in kleinen, s. S. 57.) Gleiche Wattzahl ist pro Oberflächeneinheit des Kerns gegeben, wenn die Gleichung

$$\frac{E \cdot J}{2 R \cdot L} = \frac{E' \cdot J'}{2 R' \cdot L'}$$

erfüllt ist. Bei gleicher Leitfähigkeit der Kernmassen ist ferner

$$\frac{R^2 \pi E}{L \cdot J} = \frac{R'^2 \pi E'^2}{L' \cdot J'}$$

Aus diesen zwei Gleichungen kann man die zwei Unbekannten L' und R' berechnen und erhält für dieselben

$$R' = R \sqrt[3]{\frac{J'^2}{J^2}}$$

$$L' = L \frac{E'}{E} \sqrt[3]{\frac{J'}{J}}$$

und, wenn die Betriebsspannungen beider Öfen innerhalb derselben Grenze variiert wird (wie es ja beim Übergange von einer Ofendimension zu einer andern Ofendimension in ein und derselben Anlage der Fall ist — in der Regel auch sonst überhaupt zutrifft), findet man.

$$L_e = L' \sqrt[3]{\frac{J'}{J}}$$

Die so errechnete Länge und Kerndimension eines zu erbauenden Ofens ist infolge der bei der Berechnung vorgenommenen Vernachlässigung nicht besonders zuverlässig, sie gibt aber immerhin einen Anhaltspunkt für den Konstrukteur. Die genauere Begrenzung der Maße kann erst nach einer Kontrolle durch Versuche erfolgen.

Im übrigen ergeben die Berechnungen, daß die Wärmeausnutzung eine um so größere ist, je geringer der Temperaturabfall nach außen ist und daß der Nutzeffekt bei der Carborundumbildung sinkt, während der Radius des Carborundumzylinders wächst.

7. Betriebskosten.

Über die Herstellungskosten des Carborundums in der Fabrik der Exeden Co. bei Thorold (Ontario) sind von Brockbank folgende Angaben gemacht worden¹⁾

	Herstellungskosten einer Tonne kristallisierten Carborundums im Jahre	
	1915	1918
Rohstoff	19,0 \$	40,61 \$
Kraft (gerechnet 10 KW-Stunden pro kg)	21,82 ,,	23,94 ,,
Löhne	10,54 ,,	34,96 ,,
Reparaturen usw	2,70 ,,	5,49 ,,
Selbstkosten einer Tonne	54,06 \$	105 \$

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1920, II 112 J. Soc. Chem. Ind. 1920

Man entnimmt dieser Berechnung, dass die Kraftkosten einen Lohn, aber nicht den allein ausschlaggebenden Posten ausmachen.

Bei dieser Berechnung ist der Wert des amorphen Carborundums (Feuersand), welcher bei jedem Ofengang in Mengen von ca. 1 Tonne abfällt und zum Preise von 12 £ pro Tonne, als feuerfestes Material sehr gesucht wird, nicht berücksichtigt. Die Kraftkosten betragen 14 \$ pro Jahrespferdekraft.

Im Jahre 1897 kostete das Kilogramm Carborundum noch etwa 2 Mk., also rund 50 Cents. Dieser Preis sank rasch mit Zunahme der Produktion, welche 1897 erst ca. 560 t betragen hatte, aber bei der Carborundum-Co. allein in den Jahren

1900 auf 1089 t stieg
1905 „ 2539 t „
1907 „ 3418 t „

Im Jahre 1908 sank sie allerdings vorübergehend auf 2226 t. Die Gesamtproduktion der Welt ist schwer in zuverlässiger Weise zu ermitteln, sie durfte zwischen 5—8000 Tons schwanken. 1910 kostete 1 kg Carborundum nur mehr etwa 60 Pfennig (15 Cents), der Wert des amorphen Carborundums ist wesentlich geringer, etwa 20—30 Pfennig.

8. Das Produkt und seine Verarbeitung.

Die Eigenschaften des reinen kristallisierten Carborundums sind bereits auf S. 51 ff. beschrieben worden. Der elektrische Ofen liefert aber das Produkt nicht ohne weiteres in dieser reinen Form, auch nicht als lose Kristalle sondern als dichte Kristallrosen, -drusen usw., welche in Blöcken herausgebrochen, oder herausgeschäufelt werden und erst zerkleinert und gereinigt werden, ehe man sie weiter verarbeitet.

Die erste Zerkleinerung erfolgt in Kollergängen, in welchen die Blöcke zertrummert werden, und in Einzelkristalle zerfallen, zum geringen Teil allerdings auch zu Pulver zermalmt werden und als Staub abfallen. Die letzteren Teile werden sofort durch eine Anzahl von Sieben verschiedener Maschenweite in verschiedene Feinheitsgrade, „Nummern“ gesondert. Die Bezeichnung der Sorte erfolgt dann nach der Zahl der Siebmaschen pro linearem Zoll, durch welchen der betreffende Anteil noch durchging.

Die besseren Kristallteile werden vor ihrer weiteren Verarbeitung in langen holzernen, mit Bleiblech ausgeschlagenen Waschtrogen mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um Eisenoxyd und Tonerde aus ihnen zu entfernen, graphitische Hautchen, mit welchen sie manchmal überzogen sind, lösen sich dabei zum größten Teil ab und lassen sich fortspulen. Der Waschprozeß ist nur dann recht wirksam, wenn er etwa einen oder zwei Tage lang durchgeführt wird. Nach dem Auslaugen mit Schwefelsäure folgt eine Waschung mit Wasser. Man kann den Waschprozeß mit einem Schlammprozeß verbinden, um die Kristalle nach ihrer Größe zu sondern, ehe man sie siebt. Man verkürzt so die Siebung und schont die Siebe, welche durch das harte scharfkantige Material schnell abgenutzt werden. Je nach der Zeit, welche die einzelnen Kristallanteile zum Absetzen brauchen, bezeichnet man sie als 1-, 5-, 10-, 30-, und 60-Minutenpulver. Als Siebe verwendet man solche mit 10, 15, 20, 30, 50, 60, 80, 120, 150, 180 und 200 Maschen pro linearem Zoll.

Über den Reinheitsgrad des Produktes vor und nach dem Waschen gibt folgende Durchschnitts-Analyse Auskunft

	Rohkristalle	Durch Waschen und Ausziehen gereinigte Kristalle
Silizium	. 63,5%	69,1%
Kohlenstoff	. 34,0%	30,2%
Eisenoxyd	. 1,5%	0,5%
Tonerde	. 0,9%	
Kalziumoxyd	. 0,1%	0,1%
Magnesiumoxyd	. 0	0
	<hr/> 100%	99,9%

Chemisch reines SiC mußte 70,3% Si und 29,7% C enthalten; die Rohkristalle weisen also einen Reinheitsgrad von ungefähr 90%, das gewaschene Produkt einen solchen von rund 98,3% auf.

Auch das amorphe, gereinigte Produkt enthält mehr wie 90% Siliziumkarbid, neben größeren Mengen (4—8%) Tonerde und Eisenoxyd. In chemischer Hinsicht kommt es dem kristallisierten Produkt daher hinsichtlich Widerstandsfähigkeit, Warmebeständigkeit usw. nahe und kann deshalb überall dort an dessen Stelle verwendet werden, wo es besonders auf diese Eigenschaften ankommt, so z. B. zur Herstellung von Kunststeinen, welche man mittels Teer, Leimlösung, Wasserglas oder Ton als Bindemittel aus ihnen formt und zur Auskleidung von heißen Gaskanälen, Gefäßen für niedrig schmelzende Metalle, zur Ausmauerung von Öfen (z. B. der Messinggießereien) verwendet. Mit großem Vorteil benutzt man amorphes Carborundum auch als Zusatz zu den Materialien zur Herstellung feuerfester Steine, vorzugsweise Chamotte, verwendet sie auch bei der Herstellung von Schmelztiegeln usw.

Der äußerst geringe Warmeausdehnungskoeffizient, welchen Carborundum besitzt, schützt die daraus hergestellten Gegenstände davor, bei raschen und starken Temperaturänderungen rissig zu werden und bietet daher für manche Verwendungszwecke besonderen Vorteil.

In der Eisenindustrie wäre Carborundum zwar auch verwendungsfähig, doch ist seine Anwendung auf diesem Gebiete sehr spärlich geblieben, weil es kaum mit dem billigen Ferrosilizium konkurrieren kann, welche sich in Eisen viel besser auflöst, ohne, wie das Carborundum, an die Oberfläche zu steigen.

Von der elektrischen Leitfähigkeit des Carborundums hat man bei Herstellung von Widerstandskörpern (bes. für die drahtlose Telegraphie) Nutzen zu ziehen gesucht; doch zeigten diese Widerstände wechselnde Leitfähigkeit, weil das Siliziumkarbid durch die periodischen Belastungen eine Umkristallisation erfährt.

Diesen Fehler hat Bolling¹⁾ dadurch zu beheben gewußt, daß er Siliziumdampf auf vorher geformte Kohlestücke einwirken ließ. Er verfuhr dabei so, daß er die betr. Formstücke in ein Gemisch von Koks und Sand eingebettet und Erhitzungen über 1600 Grad aussetzt. Die Formstücke verwandeln sich dann in Körper, welche Siliziumkarbid neben Kohle enthalten. Bei 1600 Grad hergestellte Körper weisen amorphes Gepräge auf und

¹⁾ D R P. 188 008, 183 133, 183 134.

lassen unter dem Mikroskop noch beigemengte Kohleteilchen erkennen. Wenn die Temperatur bei der Herstellung höher getrieben wird, erhält man Produkte von mehr metallischem Aussehen und höherem Siliziumgehalt. Nahert man sich dabei der Temperatur von etwa 1900 Grad, so enthalten die Körper soviel, ja eventuell mehr Silizium als dem Siliziumkarbid entspricht.

Diese Siliziumkohlenstoffverbindungen (oder feste Lösungen) werden als Sil und um bezeichnet und von der Prometheus G m b. H in Frankfurt a M hergestellt, sie besitzen eine weit größere Kohäsion als ähnliche sonst hergestellte Körper und durften zur Hauptsache aus amorphem Carborundum bestehen.

Verwandte Produkte hat Tone mit weniger Erfolg dadurch bereitet, daß er porose Massen kristallisierten Carborundums in einer Mischung von Sand und Koks erhitzte, um sie durch eindringendes frisches Siliziumkarbid zusammenzubacken. Die Festigkeit und die Kohäsion wächst dabei aber nur in geringerem Grade, die Inkonstanz des elektrischen Widerstandes wird nicht behoben.

Das Sil und um besitzt etwa sechsmal so großen elektrischen Widerstand wie Kohle, ebenfalls negativen, jedoch wesentlich kleineren Temperaturkoeffizienten. Bei 1000 Grad leitet Sil und um etwa eineinhalbmal bis zweimal so gut wie bei Zimmertemperatur, es verträgt Temperaturen von 1600 Grad durch lange Zeit, durch kurzere Zeit auch Überhitzungen auf 1700 und eignet sich deshalb als Material für Heizwiderstände usw.

Ähnlichen Zwecken dient das von Gebi Siemens & Co. in den Handel gebrachte Silit, das dadurch gewonnen wird, daß man Formstücke aus gepulvertem Siliziumkarbid mit Silizium und Glyzerin herstellt und einer hohen Temperatur aussetzt.

In diesem Zusammenhange mag nochmals auf das Siloxicon hingewiesen werden, dessen Entstehung im elektrischen Ofen als Nebenprodukt bzw. Abfall bereits S 51 u 53 erwähnt wurde, und das ein silizium-, kohlenstoff- und sauerstoffhaltiges Produkt darstellt. Ob es als chemisches Individuum anzusprechen ist, oder als ein Gemisch von unvollkommen reduziertem Quarz (SiO_2) mit Kohlenstoff das wechselnde Mengen Siliziumkarbid oder dgl. enthält, steht noch dahin. Seine ungefähre Zusammensetzung wird durch die Formel $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ wiedergegeben. Obwohl Acheson auf seine Herstellung eigene Patente¹⁾ genommen hat, wird es niemals als Hauptprodukt, sondern nur als eher unerwünschtes Nebenprodukt hergestellt, welches etwa dieselben Anwendungen wie amorphes Carborundum findet, das etwas teurer ist. Auch zur Herstellung von elektrischen Widerständen ist es verwendet worden, die meist mit Bindemitteln wie Kaolin oder Ton und Zusätzen von Graphit, Karbiden usw. geformt und gepreßt wurden, ferner sind feuerfeste Steine, Tiegel und andere Gegenstände daraus hergestellt worden. Mit Wasser angefeuchtet, geformt und gebrannt bildet es zusammenhängende Massen.

Tone preßt nach dem U. S. A.-Patent 709 808 den „white stuff“ mit unverändertem Ausgangsmaterial (äußere Ofenschicht) zu Ziegeln und erhitzt sie im elektrischen Ofen. Er gewinnt sehr widerstandsfähige Steine von

¹⁾ U. S. A.-Pat 722 792, D R P 160 101 Zu erwähnen ist hier auch das D R P. 286 990 der A. E. G. zur Herstellung faserförmigen Siliziumoxykarbides.

großer Porosität, die für Auskleidungen verwendbar sein sollen und viel geringeres spez. Gewicht besitzen wie Steine, die man aus fertigem Carborundum herstellen würde.

Wesentlich wichtiger als die bisher besprochenen Anwendungen amorpher oder schlecht kristallisierter, poröser Produkte, ist die Verwertung des gut kristallisierten Carborundums als Schleifmaterial, zur Herstellung von Schleifradern, Platten, Stäben, Feilen usw., deren Eigenschaften sich durch Beimengung anderer Schleifmittel, wie Korund, geschmolzene Tonerde (Alundum, Elektrit, Diamantin usw.) in allen Feinheitsgraden abstimmen lassen. Zu ihrer Bearbeitung verwendet man nötigenfalls müßfarbige Diamanten.

Die Carborundum-Co hat, um dem konservativen Sinne, welcher an dem von alters her Geübten hartnackig festhält, von vornherein entgegenzutreten, gleich selbst die Herstellung von Schleifscheiben und anderen fertigen Schleifwaren aufgenommen und hat diese Produkte dank ihrer Überlegenheit für Schleifzwecke mit großem Erfolg eingeführt. Die Herstellung dieser Gegenstände erfolgt nach denselben Methoden, wie die Fabrikation von Schmirgelscheiben. Man mischt Korner bestimmter Größe mit Kaolin und Feldspat, formt sie in Eisenkapseln unter hydraulischem Druck und brennt sie in Ofen, welche nach Art der Porzellanbrennöfen gebaut sind.

Das feinere Pulver wird auf Papier oder Leinwand gestrichen oder direkt in Pulverform als Schleifpulver in den Handel gebracht und verwendet.

Carborundumwaren dienen zum Schleifen und Schneiden von Granit, Marmor usw., zur Bearbeitung von Metallen, in der Papierfabrikation, zur Herstellung von Holzschliff, zum Schutz gegen Abnutzung (z. B. werden Zementstufen-Kanten usw. durch Zusatz von Carborundum an vielbegangenen Treppen gehärtet) usw. Seine Verwendung hat viele Ersparnisse an Zeit und aufgewandter Kraft gebracht, die Schleifscheiben nutzen sich langsamer ab und so ist es für viele Zwecke geradezu unentbehrlich geworden.

B. Künstlicher Korund.

An dieser Stelle ist wohl auch ein andres Schleifmittel kurz zu besprechen, welches gleichfalls auf elektrischem Wege hergestellt wird, wenn seine Darstellung, streng genommen, auch nicht in den Rahmen der technischen Elektrochemie fällt, weil sie lediglich in einem elektrischen Schmelzprozeß ohne chemischen Umsatz besteht die Herstellung künstlichen Schmirgels, welcher nichts andres als geschmolzene, beim Erkalten kristallisierte Tonerde von größerem oder geringerem Reinheitsgrade vorstellt.

Die ersten Versuche, künstlichen Korund (Rubine) zu erhalten, durften von F r e m y und F e i l herruhren, welche Kieselsäure und Bleialuminat zu diesem Zwecke im Schmelzfluß in Reaktion brachten¹⁾. Auf alumino-thermischem Wege erhielt G o l d s c h m i d t²⁾ später größere Mengen künstlichen (oft durch Chromoxydbeimengung rötlich gefärbten) Korunds und nannte dieses für Schleifzwecke außerst verwendfahige Produkt K o r u n d i n oder K o r u b i n.

¹⁾ Comptes rendus LXXXV, 1029 (1877).

²⁾ D R P 96 317, Dollner D. R P 97 408.

In bedeutenden Mengen wurde dann künstlicher Korund durch elektrische Schmelzung fabrikmäßig hergestellt und diese Gewinnungsart ist die einzige, welche technische Bedeutung bewahrt hat. Die Produkte werden von den verschiedenen Fabriken mit verschiedenen Phantasienamen bezeichnet, wie Alundum, Elektrit, Aloxite, Elektorubin usw.

Der Hauptvorteil des künstlichen Korunds vor dem natürlichen Schmirgel besteht darin, daß er völlig wasserfrei ist, während natürlicher Schmirgel immer einen Teil der Tonerde als Hydrat (neben größeren Mengen Eisenoxyd) enthält, daß er reiner ist und deshalb höheren und gleichmaßigeren Hartegrad, größere Wärmebeständigkeit usw. aufweist.

Künstlicher Korund durfte zuerst von der Norton - Co. in Niagara-Falls fabrikmäßig hergestellt worden sein. Die Fabrikation wurde im Jahre

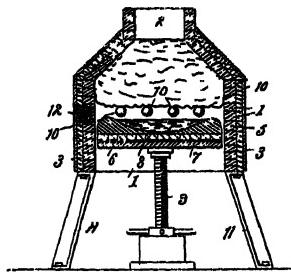


Abb. 82

1901 in rotierenden Öfen vom Typus des Horry-Ovens (siehe Kapitel Kalziumkarbid) aufgenommen, diese Öfen eigneten sich aber nicht gut für den angestrebten Zweck, sie wurden zuerst durch eine Konstruktion von Ch. Jacobs¹⁾ ersetzt, in welcher gemäß beistehender Abbildung 82 der elektrische Lichtbogen zwischen horizontal eingeführten Ektroden 10 in einer vierseitigen, auf vier Füßen ruhenden, nach oben sich verjüngenden Kammer erzeugt wird, die aus Blech geformt mit Kalk oder feuerfesten Steinen gefüttert, mit Kanälen oder Kuhloren ausgerüstet und innen mit Kohleziegel ausgelegt ist.

Als Ausgangsmaterial dient eine reine Bauxitsorte, welche am Fundorte durch einen Schleimprozeß von anhaftendem Lehm, Sand und Phosphatschlamm befreit worden ist. Sie wird in Trockentrommeln mittels Wassergas kalziniert, welches man dem Trockengut entgegenleitet und in Kontakt mit demselben verbrennt.

Das so vorbereitete Material wird bei 2 dem Ofen aufgegeben und durch den elektrischen Lichtbogen niedergeschmolzen, der reduzierende Einfluß der Kohleelektroden ist ganz gering. Während das Material schmilzt, wird der Herdboden 2 langsam gesenkt, dabei kühlte sich die Schmelze allmählich ab und erstarrt in kristallinischer Form. Es kann während des Prozesses mittels einer von der Seite eingeführten Stange gerührt werden.

Die gebildeten Gase entweichen durch die Öffnung 2 im verjüngten Dom, durch welche frisches Material periodisch eingetragen wird.

Der jetzt in der Norton - Co. in Betrieb stehende Ofen ist von Higgins²⁾ konstruiert worden und hat den von den Seiten unabhängigen Boden der wieder aus einer gußeisernen, mit Kohleziegeln bedeckten Platte besteht, von Jacobs übernommen. Die Kühlung der kegelstumpfförmig gehaltenen Seitenwände 16 (Abb. 83) wird aber durch Berieselung mit frei aus dem Rohrkranz herabfließendem Wasser bewirkt. Die Elektroden 10, 11 sind vertikal von

¹⁾ U. S. A. Pat. 659 926 übertragen auf die General Electro Chemical Co. New Jersey Brit Pat. 16529 ex 1900

²⁾ U. S. A. Pat. 775 654.

oben eingeführt, die Gase entweichen durch 21. Der Mantel 16 ist unten in eine auf dem Umfang des Bodenbleches angebrachte Rinne 17 mit Spielraum eingepaßt, das herabfließende Kuhlwater sammelt sich in dieser Rinne außerhalb des Mantels und fließt durch 29 ab.

Der Ofen wird mit 110 Volt Wechselstrom betrieben und mit 2500 Ampere belastet. Das Material schmilzt im Lichtbogen ruhig zusammen und wird im Maße des fortschreitenden Schmelzens durch die Beschickungsoffnung mit frischem Material ergänzt. An der Innenseite des von außen durch Wasser gekühlten Mantels setzt sich eine Schicht ungeschmolzenen Beschickungsmaterials an und bildet das schützende Ofenfutter.

Man setzt den Schmelzprozeß unter Eintragung neuen Materials fort bis der Ofen gefüllt ist. Ist dies erreicht, so wird der Strom abgestellt, man zieht die Elektroden heraus und wartet bis die Charge soweit erkaltet ist, daß man den Mantel unter Zurücklassung eines festen Blockes an den Tragringen 30 hochheben kann. Der erschmolzene Block liegt dann frei auf dem Boden 18, welcher meistens auf ein Fahrgestell montiert ist und weggefahren werden kann. Der erkaltete Block ist außen noch von ungeschmolzenen, bzw. bloß gesinterten Tonerdekrusten bedeckt (welche das Abheben des Mantels sehr erleichtern), er wird nach dem Erkalten vom Boden abgehoben (oder gesturzt), von den Krusten befreit und zerschlagen.

Der Boden wird an seine Stelle zurückgerollt und dient für eine neue Operation, der zerschlagene Block gelangt in ein Brechwerk. Er enthält in seinem Innern schone wohl ausgebildete Drusen langer, meist schonglänzender Kristallnadeln, welche je nach der Natur der Beimengungen rotbraun, blau-grün, blau usw. gefärbt sind, manchmal nahezu weiß bleiben und oft schimmernde Anlauffarben aufweisen.

Das gefärbte Produkt enthält 92—95% Al_2O_3 neben 8—5% Verunreinigungen, kleine Mengen Eisen-Silizium-Titanlegierungen finden sich oft eingesprengt vor, am Methan, welches sich gelegentlich beim Behandeln mit Wasser entwickelt, kann man meistens einen Gehalt an Aluminiumkarbid nachweisen (cf Haber¹⁾), doch bleibt diese Reduktion zu Karbid (welche unter Angriff der Elektrodenkohle erfolgt) nur ganz geringfügig.

Der Wert des Produktes liegt in seiner großen Härte, welche zwischen der des Korunds und des Diamants liegt und das Material befähigt, Saphir und Rubin zu ritzen. Es wird deshalb ähnlich wie Carborundum zu verschiedenen Schleifmaterialien, wie Schleifscheiben, Schleifräder, Schleifpulver, Schmirlgpapier usw. verarbeitet. Sein hoher Schmelzpunkt (ca 2000°), seine geringe Wärmeleitung und seine chemische Widerstandskraft läßt es auch für die Herstellung feuerfester Ziegel für Auskleidung von Ofen usw. sehr geeignet erscheinen, da es Temperaturen von 1800 Grad gut widersteht; doch erschwert sein etwas hoher Preis (14—18 cts. pro kg) seine Verwendung.

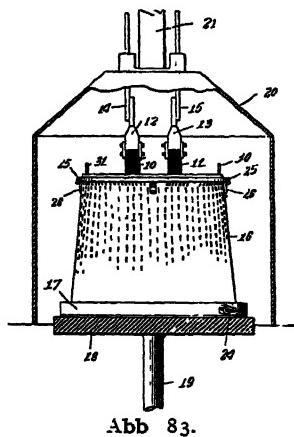


Abb. 83.

¹⁾ Z. f. Elektrochem. IX 381 (1903)

Das reinere ungefärbte Produkt weist einen Gehalt an Al_2O_3 bis zu etwa 99% auf, es schmilzt noch um 50 Grade höher und hat einen noch geringeren Wärmeausdehnungskoeffizienten (0,0000059 bis 0,0000085). Die Wärmeleitfähigkeit ist 1,6 mal größer wie die des Porzellans, es isoliert die Elektrizität in der Hitze besser als dieses und ist für die Herstellung von Isolatoren und von Laboratoriumsgeräten sehr geeignet.

Die Kühlung des Mantels von außen, welche bei Öfen befriedigt, die mit zwei Elektroden ausgerüstet sind und mit 2500 Ampere belastet werden,

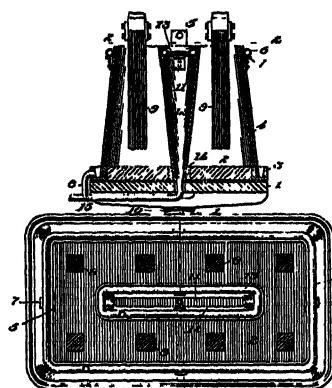


Abb. 84.

scheint bei größeren Ölentypen unzureichend zu sein; deshalb hat Higgin's bei Verwendung einer größeren Anzahl von Elektroden vorgeschlagen¹⁾, die Kühlung gemäß Abb. 84 auch durch einen Einsatz 12 von innen zu bewirken. Dieser Einsatz hat rechteckigen Querschnitt, läuft aber nach unten konisch zusammen und wird durch den Rohrkranz 13 aus, mit Wasser bereiselt, welches sich durch Rohr 15 mit dem durch Rohr 8 kommenden Kuhlwasser des Mantels vereinigt und mit demselben gemeinsam abfließt. Die Abpassung des Mantels 4, am Rande der Bodenplatte 2, unter Aussparung der Sammelrinne 3, für das Kuhlwasser, entspricht der früheren Anordnung. Der Einsatz wird mit dem Mantel zugleich, nach durchgeföhrter Schmelzung der Charge, abgehoben.

Zwei in den letzten Jahren in den Pyrenäen errichtete große Werke (Compagnie Française de l' Alloxite, Werke Sarrancolin und Mercure) verwenden Öfen, deren Konstruktion von der ursprünglichen Higgin's nur wenig verschieden ist. Das erste dieser Werke hat 7 Öfen à 500 Kilowatt aufgestellt, welche mit bloß zwei Elektroden ausgerüstet sind, das zweite verwendet 5500 Kilowatt in Öfen mit 4 Elektroden, es bringt sein Produkt unter dem Namen „Borokarbon“ in den Handel.

In Deutschland stellt die Firma Meyer & Schmidt schon seit längerer Zeit ein Produkt her, welches sie unter dem Namen „Elektrorubin“ verkauft, die Oesterr. Landerbank stellte in Böhmen ein Produkt „Elektrit“ her usw.

Die leichte Beschaffung von Bauxit und billige Kraft bilden die wesentlichen Voraussetzungen für die rationelle Fabrikation, welche sich denn vorzugsweise an nicht zu teure Wasserkräfte angesiedelt hat. Die Kosten der Herstellung werden pro 1 Tonne von 2000 lbs, wie folgt angegeben²⁾.

Rohstoff	45,65 \$
Elektroden	10,82 ,
Kraft	7,79 ,
Lohne	19,73 ,
Reparaturen	6,47 ,
	<hr/>
	90,56 \$

¹⁾ U S A -Pat 85061.

²⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. 28 Febr. 1920

Die Ofenleistung wird von Hiller auf Grund der Angaben von Haber, zu 2,86 Tonnen pro Pferdekraftjahr berechnet, Haber teilte nämlich l. c. mit, daß die Produktion der Norton - Co. 4—4,5 Tonnen im Tag betrug, während die Anlage nach Richards¹⁾ mit 500 Kilowatt installiert war. Die Berechnung ist unter der Voraussetzung angestellt worden, daß die Kraft ununterbrochen, Tag und Nacht voll ausgenutzt wird, die bei dem diskontinuierlichen Betrieb, gar zur Zeit, da die Anlage nur zwei Öfen in Betrieb hatte, gewiß nicht zutraf. Die Leistung von 2,86 Tonnen pro H.P.-Jahr stellt also nur eine untere Grenze vor, welche in Wirklichkeit übertroffen wird, in Wirklichkeit dürfte man mit einer Produktion von 5—6 Tonnen pro verbrauchtes H.P.-Jahr rechnen können.

Die Weltproduktion, welche 1907 rund 3000 Tonnen erreichte, durfte 1920 auf 20 000 Tonnen gestiegen sein, die Leistungsfähigkeit der installierten Werke durfte 30 000 Tonnen übersteigen.

Zur Reinigung oder zur Veränderung der Eigenschaften des Produktes wird Kohle oder Soda bei der Schmelzung zugefügt. So will Hutchins²⁾, dem Rohmaterial soviel Kohle beimengen, daß die Verunreinigungen zu Metall reduziert werden, ohne daß eine Reduktion des Al_2O_3 eintrate. Nach Auslesen des abgeschiedenen Metalls aus dem erkalteten und zerschlagenen Schmelzprodukt soll nochmals mit geringer Menge Kohle geschmolzen werden.

Die Norton - Co³⁾ will hingegen einen so großen Kohleüberschuß verwenden, daß eine wesentliche Reduktion Platz greift. Das Reduktionsprodukt wird von dem geschmolzenen Einsatz getrennt und die Schmelzung unter Zusatz festen Oxydationsmittels nochmals durchgeführt.

Um die Eigenschaften des Alundums so zu verändern, daß es auch zum Polieren von Metallen geeignet sei, für welchen Zweck es ein zwar hartes, in der Struktur aber schwaches Korn besitzen soll, verfährt die Norton - Co.⁴⁾ so, daß sie die Schmelzung unter Zusatz verhältnismäßig kleiner Mengen von Soda vornimmt. Beispielsweise wird einem im Drehofen in üblicher Weise kalzinierten Bauxit mit

SiO_2	4	%
Fe_2O_3	7	%
TiO_2	3,5	%
H_2O	0,5	%

soviel kalzinierte Soda zugesetzt, daß der Zusatz, auf Na_2O berechnet, 2,3% beträgt, und die Mischung wird elektrisch niedergeschmolzen. Das Produkt ist dunkelgrau bis schwarz gefärbt, es hat kein so festes und zahes Korn. Unreinem Bauxit setzt man noch Kohle beim Schmelzen zu.

¹⁾ Electrochem Met. Ind I 15 (1902) Trans. Amer. Chem Soc II 55

²⁾ Brit Pat 150 116 (1920) übertragen auf Carborundum Co., Manchester.

³⁾ Norw Pat 31322.

⁴⁾ D R P 371 677 382 584

Kapitel II.

Graphit.

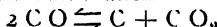
1. Bildungsweise.

Wie Seite 64 beschrieben wurde, umgibt sich der Heizkern des Carborundum-Ofens mit Kristallen, welche die Form der hexagonalen Carborundumblättchen besitzen, aber aus Graphit bestehen. Diese Beobachtung ist Acheson nicht entgangen, sie führte ihn auf die Vermutung, daß bei dieser Art von Pseudomorphose eine Umwandlung von Kohle über intermediär gebildetes Karbid in Graphit stattgefunden habe, bei welcher die Graphittiale die charakteristische Kristallform des Siliziumkarbids festgehalten habe. Seine Vermutung erwies sich als richtig, fortgesetzte Versuche eröffneten ihm eine neue Möglichkeit Kohle auf fabrikatorische Weise in Graphit umzuwandeln und bald erbrachte er den Beweis dafür, daß dies auf diesem Wege tatsächlich in technischem Maßstabe gelingt, und auch mit wirtschaftlichem Nutzen möglich ist.

Daß sich im Laboratorium alle Arten Kohlenstoff durch genugend langes und hohes Erhitzen in Graphit — der wohl bei allen Temperaturen, beständigsten Modifikation des Kohlenstoffs — überführen lassen, ist lange vor Acheson schon durch Despreitz, Berthelot und besonders durch Moissan festgestellt worden. Auch aus vielen kohlenstoffhaltigen Gasen scheidet sich der Kohlenstoff bei ihrer Zersetzung in seiner graphitischen Modifikation ab. So entsteht Graphit insbesondere

Bei der Zersetzung von Azetylengas durch Überleiten über Kupferpulver bei 4—500 Grad (ohne Kupfer, der als Katalysator wirkt, scheidet sich erst bei etwa 800 Grad Kohlenstoff als Ruß ab), nach Erdmann und Koethner¹⁾

Bei der Spaltung von Kohlenoxyd, welche bei etwa 400 Grad durch Eisen oder Eisenoxyd katalytisch beeinflußt wird, scheidet sich Kohlenstoff bei Einstellung des Gleichgewichtes nach



auch als Graphit ab. (Dasselbe Gleichgewicht kann hergestellt werden, wenn man von Graphit und Kohlensäure ausgeht, die Reaktionsgleichung also von rechts nach links laufen läßt)

Durch Funkenentladungen in flüchtigen, kohlenstoffhaltigen Verbindungen, bei der pyrogenen Zersetzung derselben usw., wird Kohlenstoff zum Teile als Graphit abgeschieden (z. B. in den Retorten der Gasfabriken).

Besonders glatt scheidet sich Graphit aus derartigen Gasen (z. B. Kohlenwasserstoffen, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff), aber an erhitzten Flächen ab — eine Erscheinung, welche man z. B. seinerzeit in der Glühlampenindustrie — beim sog. „Karbonisieren“ bez. „Metallisieren“ der Kohleläden zum Egalisieren der Faden unter gleichzeitiger Erhöhung ihrer Resistenz verwertet hat.

Aus Legierungen, bzw. Lösungen, scheidet sich Kohlenstoff beim Erkalten der Schmelze als Graphit ab

¹⁾ Z. f. anorg. Chemie XVIII 48

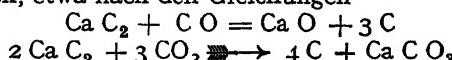
Durch Einwirkung des elektrischen Lichtbogens wird die Kohle verflüchtigt und setzt sich an kalteren Stellen zum Teile in graphitischer Form ab (ob hier Sublimation oder Zerstaubung vorliegt, ist im Einzelfalle nicht immer mit Sicherheit zu entscheiden).

Diese Reaktionen und Bildungsarten hatten bloß wissenschaftliches Interesse, zur technischen Gewinnung von Graphit hat man aber auch gewisse Gasreaktionen, wie



heranzuziehen gesucht, doch haben alle diese, auf Gaszersetzung beruhenden Reaktionen, welche sich wohl zur Herstellung von Ruß verwenden lassen, für die Graphitbereitung bisher keine Bedeutung erlangt; da dieselbe durch die Achesonsche Karbidzersetzung viel glatter und effektiver vor sich geht.

Die Zersetzung von Karbiden kann allerdings auf verschiedene Weise und auch ohne elektrische Erhitzung durchgeführt werden. So haben Frank und Caroz B vorgeschlagen, reinen Graphit durch unvollständige Verbrennung von Kalziumkarbid bei hoherer Temperatur (200—250°), oder erhöhtem Druck, etwa nach den Gleichungen:



herzustellen. Die hohe Temperatur, welche bei der Verbrennung des Kalziums aus dem Kalziumkarbid entwickelt wird, soll dazu hinreichen, den Kohlenstoff des Karbids dabei in Graphit überzuführen³⁾. Auf diesem Wege wurde man bestenfalls losen, ungeformten Graphit herstellen können, aber auch hierzu scheint er nicht praktisch zu sein.

Aber alle diese, zum Teil interessanten Vorschläge, von denen der eine oder andre möglicherweise einige Zukunft hat, sind bis heute technisch bedeutungslos geblieben und allein die von Acheson angewandte katalytische Methode hat durchgreifenden Erfolg aufzuweisen gehabt

Graphitarten und amorphe Kohle.

Wiewohl Graphit in seinen Eigenschaften deutlich von anderen Kohlenstoffarten verschieden ist und Vorzüge vor denselben aufweist, welche wertvoll sind und seine Fabrikation motivieren, wiewohl sich seine Verbrennungswärme von der des Diamants und noch mehr von der amorpher Kohlesorten unterscheidet⁴⁾, ist es bemerkenswert, daß doch zwischen ihm

1) Sandmann, Z f angew Chem XXV, 543 (1902).

2) D R P 96427

3) Frank, D R P 112416 174840

4) Nach Berthelot (Comptes rendus CVIII, 1144) betragen die Verbrennungswärmen von

Graphit	7,89 kg Kalorien pro 1 g
Diamant	7,86
Amorphe Kohle	8,14

Nach neueren Messungen von Roth (Z f Elektrochem XXI i Ber XLVI, 89), welcher glaubte, zwei Arten von Graphit unterscheiden zu können, hingegen.

Graphit α	7,83 — 7,84
Graphit β	7,856
Diamant	7,869 \pm 3
Amorpher Kohlenst	7,895 — 8,060

und atmorpher Kohle durchaus kein so durchgreitender Gegensatz besteht, wie zwischen Graphit und Diamant, oder wie etwa zwischen allotropen Modifikationen anderer Elemente.

Als kennzeichnend für Graphit wird das glaue, metallisch glänzende Aussehen; eine gewisse Weichheit und Biegsamkeit¹⁾ zusammenhangender, grauer Strich, muscheliger Bruch, schlüpfriges kaltes Anföhren, größere elektrische Leitfähigkeit usw. angeschen, und er unterscheidet sich in dieser Hinsicht von gewissen tiefschwarzen, matten Kohlensorten, wie Zuckerkohle, Ruß, harten, spröden Retortenkohlen (die freilich oft graphithaltig sind), im Aussehen recht deutlich. Diese gelausigen Merkmale erfassen aber nur gewisse Extreme.

Auffallend ist es auch, daß sich nur wenige Konstanten scharfer angeben lassen, und daß der zufällige Spielraum ihrer Werte ungewöhnlich groß ist. So wird die Härte von 0,5—2 angegeben, die Dichte schwankt zwischen 1,8 und 2,35, und erst durch Behandlung mit energischen Reinigungsmitteln, welche auf Graphit selbst chemisch einwirken, wie schmelzende Alkalien und Pressung bis 500 kg pro qcm konnten Le Chatelier und Wolodidine alle Graphite auf das spec. Gew. 2,255 bringen. Streintz²⁾ beobachtete aber bei einem, aus Graphitpulver gepreßtem Stab, das spec. Gew. 3.

Die Leitfähigkeit verschiedener, natürlicher Graphitsorten schwankt zwischen den Werten 0,054 bis 0,385 10^4 , die Leitfähigkeit der bestfeindenden Proben kommt also ungefähr einem Drittel der Leitfähigkeit des Quecksilbers gleich. Allerdings hängt die Leitfähigkeit in hohem Maße vom Reinheitsgrade einer Substanz ab, und so sind die großen Differenzen der Meßergebnisse gerade dieser Eigenschaft nicht so befremdend. Die Leitfähigkeit des viel reineren, aber doch niemals ganz chemisch reinen künstlichen Graphits schwankt auch zwischen zwei Grenzwerten, etwa 0,125 bis 0,09 10^4 . Der künstliche Graphit leitet also den Strom viel besser, als die meisten andern Kohlearten und dies bildet, neben seiner höheren chemischen Resistenz einen seiner wichtigsten und technisch wertvollen Unterschiede. Die Widerstandskraft gegen chemische Einflüsse drückt sich beispielsweise in der viel höheren Entzündungstemperatur aus, Moissan³⁾ stellte für dieselbe in reinem Sauerstoff die Temperaturen

bei	Diamant	Kunst Graphit	Holzkohle
für die Entflammung	800—850	690	245
für die reichliche CO_2 -Entwicklung	790	600	—
für die beginnende CO_2 -Entwicklung	720	57°	200

fest. Die Leichtigkeit, mit welcher Kohlenstoff mit Sauerstoff (welcher ja einen Gradmesser der Reaktionsfähigkeit für Kohlenstoffarten bildet), in

¹⁾ Nach Threlfall (trans Chem Soc. XCIII, 1333) fließt Graphit unter sehr starkem Drucke wie eine Flüssigkeit.

²⁾ Ann d Physik (4) III, 1 (1900).

³⁾ Comptes rendus CXXXV 921 (1902).

Wechselwirkung tritt, ist beim Graphit wesentlich geringer, wie bei der Holzkohle und nicht sehr viel größer als beim Diamanten.

Trotzdem sind alle diese, bisher aufgeführten Kennzeichen nur solche des Grades, nicht der Art, und nach neueren Untersuchungen scheint ein eigentlicher Artunterschied auch gar nicht zu bestehen. Die Gitterstruktur ist dieselbe und nach Kohlschütter und Henni¹⁾, existiert zwischen Graphit und amorphem Kohlenstoff kein anderer Unterschied als der, der Ausbildungsform. Graphit ist nur eine besondere disperse Form des schwarzen Kohlenstoffs.

Dennoch gibt es eine chemische Reaktion, welche seit Berthelot²⁾ allgemein als sicheres chemisches Unterscheidungsmerkmal des Graphits von anderen Kohlenstoffformen angesehen wird. Es ist dies, die zuerst von Brodier³⁾ konstatierte Fähigkeit, beim Anruhren mit der 3—5fachen Menge Kaliumchlorat und Salpetersäure zu einem Brei, nach längerem Stehen bei 60 Grad und 4—6 maliger Wiederholung dieses Prozesses, unlösliche, gelbe Substanzen, sogenannte „Graphitsäure“ zu liefern.⁴⁾ (Amorphe Kohlen bilden dabei braune, humusartige, lösliche Produkte.) Aber die Oxydierbarkeit zu Graphitsäure ist bei verschiedenen Graphiten gradweise recht verschieden und außerdem variieren die Graphitsäuren nach Aussehen und Zusammensetzung weit voneinander. Eine zuverlässige Formel konnte für Graphitsäure nicht aufgestellt werden (wenn man auch Benzolhexakarbon-säure $C_6(COOH)_6$ in ihr vermutet hat), denn es sind fast ebensoviele Zusammensetzungen für sie angegeben worden, als sich Forscher mit ihr beschäftigt haben. Man weiß nur, daß sie eine gelbliche bis schmutzig-grüne Substanz vorstellt (letztere wurde auch als „Graphitoxyd“ bezeichnet), welche Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, deren Mengenverhältnisse, der Reihe nach etwa 39—45%, 1,9—2,15% und 52—59% betragen. Immerhin stellt diese Reaktion eine spezifische, für den Graphit allein charakteristische stoffliche Veränderung vor, deren Auftreten allgemein für die graphitische Natur als entscheidend angesehen wird, während eine andre, von Luzi beschriebene Eigentümlichkeit mancher Graphitsorten mit Salpetersäure befeuchtet und erhitzt, eigentlich aufzuschwellen und ganz lockere, fein-verteilte Form anzunehmen, die ein Unterscheidungsmerkmal zwischen „Graphiten“, welche diese Erscheinung zeigen und „Graphititen“ bei welchen eine derartige Veränderung ausbleibt, bilden sollte, mineralogisch und chemisch als abgetan gilt, aber tatsächlich doch auch gewisse feinere Differenzen zu erkennen gibt.

Ist es daher schwierig, deutlich greifbare Unterscheidungsmerkmale des Graphits von andern dunklen Kohlenstoffarten zu geben, so kann es nicht befremden, daß eine scharfe Unterscheidung einzelner Graphitsorten untereinander und des künstlichen vom natürlichen Graphit kaum möglich

¹⁾ Z. f. anorgan. Chemie CV, 121

²⁾ Ann. chim. phys. (4) XIX, 392 (1870)

³⁾ Lieb Ann. CXIV, 6 (1860)

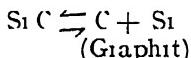
⁴⁾ Die Salpetersäure selbst ist für den Oxydationsprozeß ohne Belang, da sie bei so niedriger Temperatur weder allein, noch mit Schwefelsäure Graphitsäure liefert, sie dient bloß dazu das Eindringen des Chlorates zu befördern und den Graphit aufzulockern (ähnlich wie bei der Luzischen Reaktion). Erst bei 300° erfolgt deutlicher Angriff.

ist. Nach Donath¹⁾ soll die Abwesenheit von Stickstoff (der bisher noch in jedem natürlichen Graphit gefunden wurde), charakteristisch sein für den künstlichen Graphit²⁾. Für natürlichen Graphit die Brauntönung von Phenylendiaminlösung.

Acheson's künstlicher Graphit.

Einen besonderen Vorzug des künstlichen, im elektrischen Ofen hergestellten Graphites, bildet nicht allein sein relativ sehr hoher Reinheitsgrad (der sich durch chemische Reinigung und Anwendung des Flotationsverfahrens aus guten natürlichen Graphiten auch erreichen läßt), sondern die Möglichkeit, größere, mechanisch feste Formkörper, die sich bearbeiten lassen usw. aus Graphit allein, ohne jedes Bindemittel herstellen zu können. Denn ebenso wie der Graphit, welcher aus Carborundumkristallen entsteht, die Form der letzteren bewahrt, liefert das Verfahren Achesons, welches eben darauf beruht, Graphit aus intermedial gebildetem Karbid durch Zersetzung infolge Temperatursteigerung (und Entfernung des Metallradikals durch Verdampfung), zu gewinnen, den Graphit ohne Formveränderung des dabei verwendeten Kohlekörpers. Stellt man also Formkörper aus Kohle und geeigneten Bindemitteln unter Druck her, und graphitiert dieselben im elektrischen Ofen, so haben die erhaltenen Gegenstände die Form der Rohkörper bewahrt, während ihr Kohlenstoff in Graphit verwandelt, und die Zusätze verflüchtigt worden sind.

Die ersten Beobachtungen ließen vermuten, daß man zur Gewinnung künstlichen Graphits erst ein Karbid, z. B. Siliziumkarbid herstellen und einer Temperatur aussetzen müsse, bei welcher das Gleichgewicht



nach rechts verschoben wird. Dies erfolgt, wie später ermittelt wurde (s. S. 53), erst bei Temperaturen über 2200 Grad. Die Wahrnehmung, die man indessen bald machte, daß auch der Heizkern im Carborundumofen regelmäßig nach der Erhitzung zum großen Teil graphitiert war, ließ erkennen, daß die Mischung durchaus nicht so viel Metall zu enthalten braucht, als zur Überführung des ganzen Kohlenstoffs in Karbid nötig ist, sondern, daß eine relativ geringe Menge einer Metallverbindung (im Heizkerne war es der Aschengehalt des Koks) hinreicht, um eine große Menge Kohle in Graphit zu verwandeln. Eine gewisse Minimalmenge an karbidbildenden Metallverbindungen ist allerdings erforderlich. Dies erkannte man daran, daß ein einmal gebrauchter und zum Teile graphitisierter Kern, aus welchem sich die Verunreinigungen verflüchtigt hatten bei mehrmaliger Verwendung, also bei wiederholter Erhitzung seinen Graphitgehalt nicht mehr vermehrt, daran, daß sehr aschenarme Holzkohle außerst unvollständig, oder praktisch gar nicht in Graphit umzuwandeln war u. a. m.

Wenn sich auch nach Moissan (l. c.) alle Kohlenstoffarten durch genugend langes und starkes Erhitzen in Graphit umwandeln lassen, geht diese Umwandlung ohne Zuhilfenahme eines Katalysators in der Mehrzahl der Fälle praktisch viel zu langsam vor sich und Acheson's Verdienst

¹⁾ Der Graphit (Leipzig und Wien 1901)

²⁾ Künstlicher Graphit enthält auch weder Wasserstoff noch Schwefel, welche in natürlichem Graphit fast immer auftreten

ist es eben, klar erkannt zu haben, daß intermediately gebildete Karbide, Katalysatoren von solcher Wirksamkeit abgeben, daß sie die bisher so schwierige, langsame und unvollständige Umwandlung in Graphit in verhältnismäßig kurzer Zeit und vollständig bewerkstelligen ließen.

Der Acheson-Prozeß, bei welchem eine Umwandlung durch die Gegenwart eines Stoffes beschleunigt wird, dessen Menge zu dem des reagierenden Stoffes in keinem stochiometrischen Verhältnis steht, der im Endprodukt nicht enthalten ist, ist fraglos als ein katalytischer anzusprechen.

Nicht jede Kohlenart und nicht jede karbidbildende Verbindung ist aber für die Durchführung dieser Umwandlung technisch verwendbar. Wenn auch Borchers, Mogenburg und Weckbecker¹⁾ dargetan haben, daß sehr viele verschiedene Metallocyde (welche während des Prozesses wohl intermediately zu Metall reduziert werden) die Graphitbildung befördern, so tun sie dies in sehr verschiedenem Grade, und die Mengen, welche man zusetzen muß, um die Umwandlung hervorzurufen, sind sehr verschieden und abhängig von der angewandten Temperatur. Von Aluminium, Mangan und Eisen wirkt das Aluminium am starksten, das Eisen am schwächsten, die Arbeitstemperatur kann mit Aluminium tiefer gehalten werden als mit Eisen, und um so tiefer, je mehr Oxyd man (zwischen 5 und 30%) der Kohle zusetzt. Hingegen sind Metallocyde, welche mit Kohle kein Karbid bilden, nicht als Katalysatoren wirksam. (Ein derartiges Oxyd ist z. B. Magnesiumoxyd, welches Acheson freilich in seinem U. S. A.-Patent 568 323 [1896] unter wirksamen Oxyden, wie Ton, Tonerde, Kieselsäure, Kalk und Eisenoxyd nennt, nach Ansicht Fitz-Geralds²⁾ infolge eines Schreibfehlers an Stelle von Mangan.)

Aber für die Verwendbarkeit eines Katalysators ist nicht allein der Grad maßgebend, in welchem er die Reaktion beschleunigt, sondern auch die Qualität des Produktes, welches mit seiner Hilfe hergestellt werden kann, und tatsächlich ist die Beschaffenheit des erzeugten Graphits abhängig von der Natur des verwendeten Katalysators, was ja mit Haubermanns Ansicht (s. weiter oben), daß der Dispersitätsgrad für einen Graphit kennzeichnend ist, gut übereinstimmt.

Deshalb werden nicht so sehr diejenigen Katalysatoren bevorzugt, welche am allerwirksamsten sind, sondern solche, welche wohlfeil sind und den Graphit in erwünschter Qualität liefern, unter diesen werden Siliziumdioxyd und Eisenoxyd besonders gern verwendet. Es ist einleuchtend, daß man auch nur solche Katalysatorenmetalle heranzieht, welche sich bei der Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigen lassen und ein metallfreies, oder wenigstens metallarmes Produkt liefern. Hohes spezifisches Gewicht des betreffenden Metalls und magnetische Eigenschaften, welche im Bedarfsfalle eine nachtragliche Reinigung des Produktes durch Windseparation und Magnetabscheidung Raum geben, sind natürlich auch erwünscht.

Welche Zusätze man am besten wählt und in welchem Mengenverhältnis man sie zuschlägt, hängt selbstverständlich vor allem auch von der Natur des kohlenstoffhaltigen Materials ab, welches man der Graphitierung unterzieht, vom Aschengehalt, welches dieses von Haus aus besitzt, von der mehr oder

¹⁾ Metallurgie I 136 (1904), Z. f. Elektrochemie VIII 743 (1902).

²⁾ Kunstlicher Graphit (Halle 1904) S. 25.

minder gleichförmigen Verteilung derselben in den betr. Kohlensorten, und auch von der Größe der zu graphitierenden Gegenstände Im Interesse eines geregelten und leicht zu überwachenden Betriebes liegt es, wenn die Ausgangsmateriale ihre Zusammensetzung von einem zum andernmal nicht wesentlich ändern, wenn man auch für die Betriebskontrolle auf alle Fälle von jeder Partie Durchschnittsproben ziehen und sorgfältig analysieren muß.

Auf die Beschaffenheit der Erzeugnisse übt die Beschaffenheit der Ausgangsmateriale auch bei sonst gleicher chemischer Zusammensetzung einen größeren Einfluß aus, wie man es sonst bei ähnlichen Prozessen gewohnt ist, weil eben die Molekularlagerung für die Eigenschaften eines Graphits aller Wahrscheinlichkeit nach entscheidend ist. Wenn auch der Graphit als kristallinische Modifikation des schwarzen Kohlenstoffs gilt, ist seine Kristallstruktur doch selten scharfer ausgeprägt, gewöhnlich hat er blättriges, schuppiges oder faseriges Gefüge, auch im natürlichen Graphit sind deutliche, ausgebildete sechsseitige Tafeln nur in seltenen Ausnahmefällen erkennbar, und der künstliche Graphit ist vollends als amorphes Produkt anzusprechen, dessen mechanische, für seine verschiedenen Verwendungsarten so wichtigen Eigenschaften je nach der Natur des Ausgangsmaterials, des Druckes, unter dem man zu graphitierende Fremdkörper hergestellt hat, auch des Bindemittels, das man dabei verwandte usw., ziemlich erheblich verschieden sein können.

Der Reinheitsgrad, in welchem sich künstlicher Graphit herstellen läßt, hängt nicht nur von der Zusammensetzung der Charge, sondern auch von der Art und der Dauer der Behandlung ab. Man hat es in der Hand, den Reinheitsgrad des Endproduktes durch Temperatursteigerung, durch die Dauer der Erhitzung, kurz, durch alle jene Mittel zu steigern, welche die Verfluchtigung der Verunreinigungen befördert und vervollständigt. Die Kosten des Produktes werden freilich durch längere Strombelastung und längere In-dienststellung eines Ofens erhöht, so daß es meist Kalkulationssache ist, wie weit man die Reinigung des Produktes durch fortgesetzte oder gesteigerte Erhitzung treiben soll. Als Illustration für die praktischen Grenzen, welche sich dabei einhalten lassen, mag als Beispiel angelführt werden, daß durch lang andauernde Erhitzung aus einem Anthrazit mit 5,783% A- chengehalt (hauptsächlich SiO_2 , Al_2O_3 u. Fe_2O_3) ein Graphit mit nur 0,03% nichtflüchtiger Verunreinigungen gewonnen werden konnte, der freilich ein Produkt bildet, welches sich nicht zum Marktpreise herstellen läßt.

Die Arbeitsweise, welche nach Acheson für die Graphitgewinnung eingeschalten wird, ist somit derjenigen verwandt, welche bei der Carborundumbildung befolgt wird, wenn auch die Besonderheiten der Reaktion gewisse Abänderungen bedingen. Die Rohmateriale, von welchen man ausgeht, sind fast dieselben, jedenfalls läßt sich aus Kohlensorten (wie Koks, Anthrazit, Holzkohle, Petrolkoks usw.) und Kieselsäure sowohl Carborundum, wie Graphit herstellen, wenn auch die Mengenverhältnisse und die Temperatur rationellerweise, je nachdem man das eine oder das andere Produkt gewinnen will, verschieden zu wählen sind. Aus denselben Rohstoffen: Kieselsäure und kohlenstoffhaltiges Material, läßt sich unter abermaliger Veränderung der Arbeitsweise auch Siliziummetall als Hauptprodukt der Reaktion herstellen. Die Mannigfaltigkeit der Verwendbarkeit des elektrischen Ofens ist an diesem

Beispiel zu ersehen, welches etwa der Mannigfaltigkeit an die Seite gestellt werden kann, mit welcher manche elektrische Prozesse durchführbar sind, etwa die Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen, bei welcher je nach der Arbeitsweise Chlor und Ätznatron, Hypochlorit oder Chlorat als Hauptprodukt gewinnbar sind, also wie hier auch wieder drei verschiedene Produkte.

2. Bau und Betrieb der Öfen.

Die verwandte Arbeitsweise empfahl es, ähnliche Öfen anzuwenden, wie bei der Carborundumfabrikation. Äußerlich sind denn auch die Graphitöfen kaum verschieden von den Öfen, in welchen Carborundum dargestellt wird (vgl. Abb. 75—78 mit Abb. 92, 93). Die ersten Versuche wurden auch tatsächlich in Carborundum-Öfen mit leidlichem Erfolge ausgeführt. Verschiedenheiten der Arbeitsbedingungen legten aber die Vornahme gewisser Abänderungen nah. Die wichtigsten Unterschiede sind: die von Haus aus viel größere Leitfähigkeit der Charge und die höhere Leitfähigkeit des Endproduktes, die etwas höhere Arbeitstemperatur und der Umstand, daß nicht nur loses, oder ungeformtes Produkt, sondern auch Formstücke hergestellt werden sollen.

Das hohe Leitvermögen der ganzen Beschickung brachte es mit sich, daß man von der sonst beim Arbeiten im elektrischen Ofen beobachteten Norm, das Beschickungsmaterial selbst als eigentliche Herdwand zu benutzen, zum erstenmal abging; denn im vorliegenden Falle nahm die Beschickung zuviel Strom auf und leitete ihn zu nahe an die Ofensohle. Man bedeckt deshalb die aus feuerfesten Steinen gemauerte Ofensohle durch einen Schutzstoff, meist durch eine, ein paar Zentimeter dicke Siliziumkarbidschicht, oder durch kieselsaurereiches Beschickungsmaterial, vorzugsweise aber durch Stoffe, welche eine gut zusammenhängende Bodenfläche bilden.

Der relativ geringe elektrische Widerstand der Charge führte auch dazu, daß man die Abmessungen der Öfen für gleichgroße Strombelastung abändern mußte und dieselbe im Verhältnis langer und von kleinerem Querschnitt baute. Dabei empfahl es sich, die Höhe verhältnismäßig starker als die Breite zu verringern.

a) Herstellung ungeformten Produktes.

Der erste, 1896 gebaute und verwendete Graphitofen nahm nur 100 Kilowatt auf. Er diente zur Herstellung losen Graphits und war ursprünglich mit einem Heizkern aus Kohlestaben, später aus granuliertem Graphit ausgerüstet, der eine Länge von 2,13 m bei 0,1 m Durchmesser erhielt. Die Endeletroden waren, wie beim Carborundumofen, in zwei festgemauerten Stirnwänden angeordnet, aus welchen sie nach beiden Seiten etwas hervorragten — eine Anordnung, welche sich beim Carborundumofen so gut bewährt hat, daß sie auch weiterhin bei allen Graphitöfen beibehalten worden ist. Die Seitenwände waren zunächst fest und wurden durch eine Carborundumschicht geschützt. Beim Einschalten nahm dieser kleine Ofen 50 Ampère bei 650 Volt¹ auf. Am Ende des Betriebes sank die Spannung auf etwa 100 Volt, während die Stromstärke auf 1000 Ampère anstieg. Um die Beschickung während der Operation vor Entzündung zu schützen, wurde sie mit einer Mischung von Sand und Koks bedeckt. Als kohlenstoffhaltiges Rohmaterial wurde anfangs Koks, Anthrazit oder auch andere nicht sinternde

Kohlearten, wie Braunkohle, Holzkohle, besonders Weidenholzkohle (wegen ihres relativ hohen und ziemlich gleichmäßig verteilten Aschengehaltes), Torf etc. versucht.

Auf Grund der mit diesem Ofen gewonnenen Erfahrungen wurde dann ein Ofen von rund 1000 HP-Kapazität gebaut, seine Länge maß rund 9 m bei einem Beschickungsquerschnitt von 50×35 cm. Als Ausgangsmaterial für die Herstellung losen Graphits entschied man sich nun vorzugsweise für pennsylvanischen Anthrazit mit 5—15% Aschengehalt, der zunächst auf Körngroße vorverklemmt wurde. Die Endelektroden bestanden (wie beim Carborundumofen) aus Paketen von je 25 Kohlestaben von je 86 cm Länge und 10 qcm Querschnitt. Die Seitenwände wurden aus losen Steinen aufgeführt und vor dem Entleeren des Ofens sukzessive abgetragen.

Der granulierte Anthrazit leitet den Strom zu schlecht, um eine direkte Widerstandserhitzung von Haus aus durchführen zu lassen. Deshalb müssen die Elektroden zuerst durch einen leitenden Kern verbunden werden um welchen herum der Anthrazit eingetragen wird. Sobald der Ofen mit Anthrazit beschickt ist, wird derselbe zum Schutze vor der Luft durch eine Mischung von Sand und Koks bedeckt.

Als elektrische Energie diente Wechselstrom von 200 Volt, der sich durch einen Induktionsregulator im Spannungsbereich von 200 und 75 Volt regulieren ließ.

Der Verlauf der Reaktion bietet ein Bild, welches demjenigen bei der Carborundumbildung in mancher Hinsicht ahnelt. Kurz nach dem Einschalten des Ofens entweichen hier wie dort durch die Fugen der lose aufgeschichteten feuerfesten Ziegel der Seitenwände kohlenstoffhaltige Gase, die, angezündet, mit gelblicher Flamme verbrennen. Steigt die Temperatur des Ofens weiter an, so verschwinden diese gelben Flammen und an ihre Stelle tritt eine blauliche Flamme von Kohlenoxyd auf, welches durch die Reduktion der Aschenbestandteile der Kohle entsteht. In diesem Stadium des Prozesses findet eben die Bildung der Karbide statt, welche katalytisch wirken. Schreitet der Umwandlungsprozeß weiter vor, so werden die Flammchen wieder gelb, aber von anderer Gelblärbung wie vorher, im Spektroskop zeigen sie charakteristische Bandenspektren, denn jetzt werden die Karbide zersetzt, Silizium, Eisen, Aluminium und die anderen eventuell vorhandenen Metalle entweichen in Dampfform und sie sind es, welche bei ihrer Verbrennung eine gefärbte Flamme bilden. Gleichzeitig werden die Kohlenoxydflammen schwächer und bedeutend kleiner, denn die Reduktion geht zu Ende. Bringt man jetzt einen kalten Körper in Berührung mit der gelben Flamme, so bedeckt er sich mit einem Niederschlag von Kieselsäure.

Wie oben erwähnt, hängt die Dauer der Erhitzung *cet. par.* von dem Reinheitsgrade ab, in welchem man den Graphit herstellen will. Kann man Graphit mit einem Aschengehalt bis zu 10% herstellen, so genügt im allgemeinen eine Erhitzungsdauer von 12—18 Stunden, für viele Zwecke wird aber reiner Graphit verlangt und die Erhitzungsdauer ist dann auf etwa 24 Stunden auszudehnen, für die Herstellung reinster Sorten gar auf 36 Stunden. Die Erhitzungstemperatur muß (s. S. 53) 2200 Grad überschreiten.

Der Fortgang der Reaktion, welcher außerlich die beschriebenen Phasen durchschreitet, wird bei der Carborundumgewinnung durch Beobachtung de-

elektrischen Meßinstrumente genauer verfolgt. Beim Einschalten nimmt der Ofen bei 200—210 Volt Spannung etwa 1400 Ampere auf, bald sinkt der Widerstand und nach 5 Stunden ist die Stromstärke (bei gleicher Spannung) auf zirka 3600 Ampere gestiegen, nach weiteren 10 Stunden sind die Stromgrößen 8500 Ampere bei 87 Volt, und wenn der Betrieb auf 24 Stunden ausgedehnt wird beträgt die Stromstärke am Ende der Operation etwa 9000 Ampere bei 75—80 Volt. Abb. 85 veranschaulicht die Abnahme des elektrischen Ofenwiderstandes mit dem Fortschreiten des Prozesses, und die Erreichung annähernder Konstanz nach dessen Beendigung.

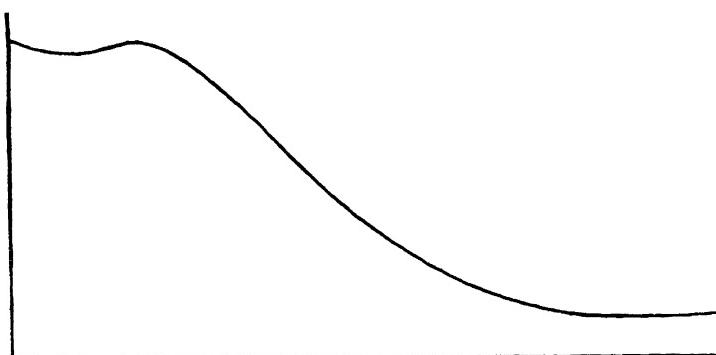


Abb. 85

Nach dem Ausschalten des Stromes wird die unveränderte Mischung von Sand und Koks von dem Ofen entfernt, bis man auf die erhartete Schicht von Karbid stößt, welche sich aus der Mischung von Koks und Sand über dem Graphit gebildet hat. Der Ofen ist jetzt noch weißglühend. Man läßt ihn durch längere Zeit erkalten, entfernt dann die Karbidschicht und nimmt schließlich den Graphit heraus, welchen man mit Schaufeln in eiserne Mulden schafft, die ein elektrischer Krahm nach dem Ende des Ofenraumes befördert, von wo sie mittels Transportvorrichtung in eiserne Behälter geschafft werden.

Der so gewonnene Graphit stellt eine amorphe, meist lockere, gelegentlich auch klumpenförmige, aber doch zerklüftete Masse vor. Um dieses Produkt des elektrischen Ofens in handelsfähige Form zu bringen, wird es ähnlichen Operationen unterworfen, wie man sie bei der Aufbereitung natürlichen Graphits auf trockenem Wege zur Anwendung bringt. Er wird also gemahlen (vorzugsweise in Rohrmühlen, jetzt wohl auch in der so wirk samen Fullermühle) und nach Bedarf einer Windsichtung, eventuell der magnetischen Separation unterzogen.

Wenn Anthrazit bei der Herstellung losen Graphits auch der meist angewandte Rohstoff ist, so wählt man doch auch andere Rohmateriale, besonders dann, wenn man die Herstellung reinerer Graphitsorten anstrebt. Unter diesen kommt in erster Linie Petroleumkoks in Frage. Der hohe Aschengehalt des Anthrazits bedingt es nämlich, daß auch das Endprodukt noch ziemlich viel fremde Bestandteile enthält, wenn man die Erhitzung nicht

unverhältnismäßig lange fortsetzt. An durchschnittlicher Handelsware mit einem Aschengehalt, der wenig kleiner bleibt, wie 10% erzeugt der 1000 HF Ofen aus ihm etwa 6000 kg Graphit in 24 Stunden. Genugt dieser Reinheitsgrad nicht, so ist es rationeller, den viel reineren Petroleumkoks als Ausgangsmaterial zu wählen. Dieser enthält so wenig fremde mineralische, bzw. karbidbildende Bestandteile, daß man ihm solche als Katalysatoren zusetzen muß. Allerhand Verbindungen kommen dafür in Betracht, vor allem solche von Eisen, Silizium, Titan, Bor usw., oder auch Metall in feiner verteilter Zustand. Man schlägt gewöhnlich 1—5% Eisenoxyd zu, mit welchem man den Koks gut durchmischt und gelangt damit leicht zu einem Graphit, der etwas heller aussieht, wie der aus Anthrazit hergestellte, bloß 2% mineralischer Bestandteile enthält und dessen Aschengehalt sich bei langerer Erhitzung auf 0,5—0,1% noch verringern läßt, also auf Sorten von einem Reinheitsgrade, wie man sie durch chemische Aufbereitung natürlicher Graphite kaum herstellen kann.

Um die fortschreitende Reinigung des Graphits während des Prozesses zu verfolgen, um den Zeitpunkt festzustellen, von welchem ab das gewünschte Resultat erzielt ist und eine weitere Fortsetzung des Betriebes nutzlos wäre, werden bei Herstellung besserer Sorten während des Betriebes kolorimetrische Kohlenstoffproben ausgeführt.

Die reinste Sorte, welche die International Graphite Co. an den Niagara-fällen erzeugt, enthält nahezu 99,8% C und es wird ein Mindestgehalt von 99% für dieselbe garantiert. Dieses Produkt kann nur bei sorgfältiger Arbeit gewonnen werden, welche sich nicht nur auf die Zusammensetzung der Beschickung, sondern auch auf den U wandlungsprozeß, die Abkuhlung und ganz besonders auf die Manipulationen beim Entleeren des Ofens und bei der Weiterverarbeitung zu erstrecken hat, um zu verhindern, daß das einmal genugend gereinigte Produkt neuerdings verunreinigt werde. Diese Graphitsorte wird auch sehr fein vermahlen und nicht bloß chemisch, sondern auch mikroskopisch untersucht, um die Abwesenheit fremder Beimengungen festzustellen.

b) Herstellung von Formkörpern.

Noch größere Bedeutung als die Gewinnung lockeren, künstlichen Graphits bzw. von Graphitpulver hat die Herstellung fester und größerer homogener Gegenstände aus Graphit von hohem Reinheitsgrade gewonnen, die bisher nur aus Graphitpulver mittels Bindemitteln usw. hergestellt werden konnten, ganz selten aus natürlichem Graphit, da er von der begleitenden Gangart usw. in unregelmäßiger und unkontrollierbarer Form durchzogen ist. Niemals gelangte man daher also zu homogenen Gegenständen aus reinem Graphit und man konnte von der hohen Resistenz dieses Stofles nur teilweise Nutzen ziehen, weil die eingeschlossenen fremden Beimengungen, bei chemischer Inanspruchnahme angreifbarer waren, herausgelöst, verbrannt oder zerstört wurden, was den Zerfall der Körper nach sich zog.

Allerdings ist die Herstellung solcher größerer Gegenstände schwieriger, aber auch lohnender, als die Darstellung von Graphitpulver, und sie gelang erst nach Ausbildung einer ziemlich entwickelten Technik.

Der Ofen, welcher für diese Zwecke dient, unterscheidet sich äußerlich höchstens in seinen Ausmaßen von den andern, nur daß hier direkte elektrische Widerstandserhitzung Platz zu greifen hat, daß der Heizkern somit in Fortfall kommt. Die gepreßten Formlinge, welche der Graphitierung unterworfen



Abb. 86.

werden, müssen von Anfang an den elektrischen Strom gut genug leiten, um einen fremden Heizkörper entbehrlich zu machen, erforderlichentfalls unterwirft man sie einer „Vorbrennung“

Als Rohmateriale kommen hier nur diejenigen in Frage, welche möglichst wenig Verunreinigungen von solcher Art enthalten, daß sich diese sowohl, wie die bei ihrer Wechselwirkung mit Kohlenstoff gebildeten Karbide selbst aus der Mitte der Formkörper heraus durch elektrische Erhitzung verflüchtigen und entfernen lassen. In erster Linie kommt demnach Petroleumkoks als Ausgangsmaterial in Frage, welchem vorzugsweise Eisenoxyd (meist 3%) als Katalysator beigemengt wird, für bestimmte Zwecke (z. B. zur Herstellung von Motorbursten) hat Acheson Weidenholzkohle¹⁾ mit einem ähnlichen Zuschlage vorgezogen

Das feingepulverte, kohlenstoffhaltige Ausgangsmaterial wird zunächst innig mit dem, gleichfalls feingepulverten, Katalysator gemengt und dann mit einem Bindemittel zu einer Paste angemacht. In anderen Fällen wird lieber feingepulverter unvermischter Petroleumkoks mit Teer, oder Pech,

¹⁾ U. S. A. Pat 617 979 Ruß hat sich hingegen trotz hoher Reinheit als Ausgangsmaterial nicht bewahrt, das Produkt ist sproder, leichter oxydierbar. Daraus hergestellte Elektroden zerfallen schnell.

oder einem Gemisch von beiden, welchem das graphitbildende Oxyd beigefügt worden ist, angemacht, gut durchgearbeitet, dann in gewohnter Art, in Formen gestampft und einem hohen Druck ausgesetzt, oder auch aus Strangpressen gedruckt. (Abb. 86, 87.)



Abb. 87.

Nach dem Trocknen, eventuell dem „Vorbrennen“ werden diese Gegenstände in den elektrischen Ofen gebracht und in demselben zu Haufen aufgeschichtet. Dabei verfährt man folgendermaßen. Auf den Boden des Ofens,

der mit feuerfestem Material, vorzugsweise mit Carborundum bedeckt ist, wird zunächst eine, etwa 5 cm dicke Schicht von granulierter Kohle ausgebreitet, dann werden die Formstücke derart in Haufen aufgestapelt, daß sie mit ihrer Langsrichtung quer stehen zur Langsrichtung des Ofens und daß der, aus ihnen entstehende Block eine Seitenlänge von etwa 50 cm erhält. So wird ein Haufen nach dem anderen aufgeführt, wobei zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Haufen, Zwischenräume

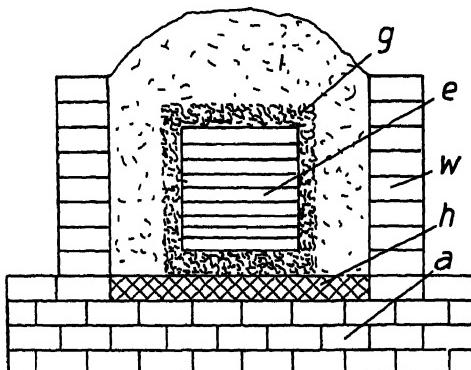


Abb. 88.

von ungefähr $\frac{1}{5}$ der Breite der Haufen freigelassen werden. Der Kontakt zwischen Endelektrode und dem ersten Haufen wird wie beim Carborundumofen hergestellt. Ist so der Ofenraum von einer Endelektrode zur andern ausgefüllt (s. Abb. 88, 89), so führt man die Seitenwände auf und setzt entlang der ganzen Länge des Ofens Eisenplatten in 3 cm

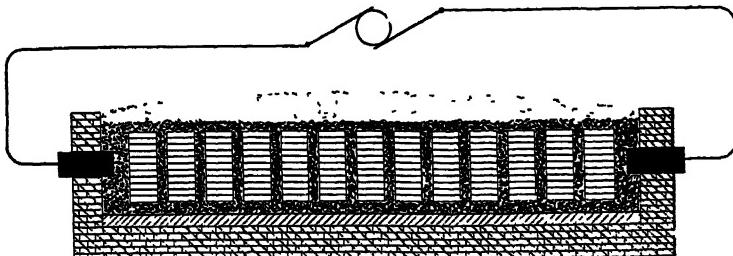


Abb 89.

Entfernung von den Haufen der Formkörper *e* ein, um den freien Raum zwischen der Ofenwand und den Haufen zu unterteilen. Den dabei entstehenden Zwischenraum zwischen den Formkörpern und den Eisenplatten, sowie die Zwischenräume, welche zwischen den einzelnen Blöcken leer geblieben sind, füllt man mit granulierter Kohle, z. B. mit gemahlenem Koks *g* von 2 mm Korngroße aus, und bedeckt noch das Ganze mit einer mindestens 5 cm dicken Schicht, während man zwischen die Eisenplatten und die Seitenwände eine Mischung *i* von Sand und Koks einführt, um die Ofenwände zu schützen. Man zieht nun die Eisenplatten heraus und bedeckt die ganze Charge mit einer Mischung von Koks und Sand. Der Ofen ist nunmehr betriebsfertig.

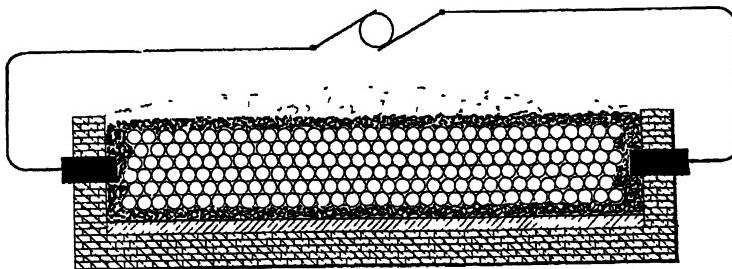


Abb 90.

Stabformige Formkörper von kreisförmigem Querschnitt schichtet man (gleichfalls quer zur Längsrichtung des Ofens) nach Art der Abb 90, ohne Aussparung von Zwischenräumen auf, da sie ohnehin untereinander nur geringe Berührungsflächen haben.

Zu Betriebsbeginn ist der elektrische Widerstand des Ofens hoch, nach und nach sinkt er, man steigert dabei langsam und gradweise die Strom-

stärke, bis der Ofen das Maximum an Energie aufnimmt und läßt ihn dann bei konstant erhaltener Kilowattzahl laufen, während die Spannung mit fortschreitender Graphitierung sinkt

Die richtige Art der Anheizung, also die Geschwindigkeit, mit welcher man die Stromstärke bis zur vollen Energiebelastung steigert, erfordert Übung und Aufmerksamkeit. Bei zu schneller, oder bei ungleichmäßiger, sprunghafter Erhitzung können Gase, die sich während der Umwandlung im Innern der Formkörper entwickeln, von einer vorzeitig schon dicht gewordenen Hülle eingeschlossen werden, die sie dann zersprengen. Eine zu langsame Erhitzung bedeutet hinwiederum Stromvergeudung. Bei guter



Abb. 91

Arbeit kann man im 1000-HP -Ofen etwa 3—3500 kg Formstücke aus Graphit in 24 Stunden herstellen.

Die höchste Temperatur entwickelt sich in der pulverigen Widerstandskohle, welche die Zwischenräume ausfüllt und die Formkörper umgibt. Dies ist vorteilhaft, um die gleichmäßige Erhitzung der einzelnen Stücke zu sichern. Parallel in der Stromrichtung angeordnete Leiter werden ja leicht von ungleichen Stromen durchlössen, man sucht dies durch die Querlagerung der Körper abzuschwachen, auf welche bereits hingewiesen wurde, wird dabei aber noch durch diese besondere Erhitzungsart unterstützt.

Der Grad, die Art und die Dauer der Erhitzung ist für den Ausfall des Prozesses von entscheidender Bedeutung. Bei zu kurzer Erhitzung ist die Graphitierung unvollständig, das Innere der Formkörper besteht noch aus amorpher Kohle, so daß die Eigenschaften des Produkts unbefriedigende

bleiben, bei zu starker, oder zu langer Erhitzung wird der Graphit leicht so dicht, daß die Körper beim Abkuhlen, auch beim vorsichtigen, langsamen Abkuhlen, oder auch später beim Gebrauch rissig werden oder zerspringen.

Man sieht hieraus, daß die Fabrikation von Formstücken aus Graphit durchaus nicht so leicht und einfach ist, als es auf den ersten Blick scheinen mag, und daß es als eine schöne technische Leistung anzusehen ist, daß es gelingt, Formstücke von tadelloser Qualität aus homogenem, künstlichem Graphit in Dimensionen bis zu etwa eineinhalb Metern herzustellen (s Abb. 91).



Abb. 92.

Lange Zeit hindurch war die Fabrik der Acheson - Graphite - Co. an den Niagarafällen die einzige, welche künstlichen Graphit in großen Mengen erzeugte. Die Fabrikation wurde 1896—1897 zunächst versuchsweise aufgenommen, erst im Jahre 1900 wurden nahezu 400 Tonnen künstlichen Graphits hergestellt, aber im folgenden Jahre wurde die Produktion schon auf das Zweieinhalbfache gesteigert 1902 wurden 400 Tonnen Formstücke und 670 Tonnen loser Graphit hergestellt 1904 wurde die Anlage auf 3000 HP. vergrößert, 1910 auf 4000 HP., die Produktion stieg dabei auf etwa 4000 Tonnen im Jahr, die Zahl der verwendeten Öfen (s Abb. 92) auf 22 1917 wurden 5000 Tonnen erzeugt, 1921 aber nur 3000 Tonnen.

Wie die Carborundumfabrikation, erfolgt auch die Graphitbereitung in diskontinuierlichem Betrieb. Um ständig einen Ofen unter Strom halten zu können, müssen mehrere Ofen verfügbar sein, bei der Carborundum-

fabrikation in der Regel 5, bei der Graphitherstellung, je nachdem, ob loser, ob reinerer, oder ob geformter Graphit hergestellt werden soll, 4—6.

Abb 63



Erst 1913, nach dem Erloschen des Hauptpatentes durch Zeitablauf, wurde auch von der Firma Gebrüder Siemens & Co., Berlin-Lichtenberg,

der Gedanke erwogen, den Graphitierungsprozeß aufzunehmen. Der Import an Graphit-Formstücken aus Amerika nach Europa war schon derart bedeutend geworden, daß ein kommerzieller Anreiz vorlag, an der Graphitproduktion teilzunehmen. Die laboratoriumsmäßigen Vorversuche wurden aber erst zu Beginn des Jahres 1915 aufgenommen und bis Ende dieses Jahres durchgeführt. Damals war die Einfuhr künstlichen Graphits aus Amerika durch die Blockade gesperrt und es galt, die Fabrikation so rasch wie möglich zu aktivieren.

Die genannte Firma baute bis zum Februar 1916 eine Anlage von 1000 Kilowatt-Leistung und produzierte in derselben 80 Tonnen geformten Graphits pro Monat. Obgleich man damals infolge Rohstoffmangels nicht die besten Ausgangsstoffe verwenden konnte, hielten die hergestellten Produkte den Vergleich mit Acheson-Graphit aus, sie hatten einen elektrischen Widerstand von

$$8-11 \text{ Ohm } \frac{\text{qmm}}{\text{m}}.$$

Die stets steigende Nachfrage veranlaßte die Firma, ihre Fabrik nach dem Kriege an eine Wasserkraftanlage in Bayern anzuschließen und sie bei dieser Verlegung bedeutend zu erweitern, die Leistung erreichte nunmehr etwa 5000 Tonnen im Jahre

Die verwendeten Öfen (s. Abb. 93) entsprechen bis auf einige Abweichungen des Details den Acheson-Öfen, sie sind etwa 10 m lang und bis zu 3 m breit

Die größten in dieser Fabrik hergestellten Formstücke (s. Abb. 91) hatten 1,5 m Länge, bei 0,4 m Durchmesser

Die Weltproduktion an künstlichem Graphit durfte zur Zeit etwa 10 000 Tonnen im Jahr betragen, und rund 10 000 HP verbrauchen. Dem Gewichte nach schwankt ja die produzierte Menge bei gleichem Energieverbrauch, je nachdem man mehr losen Graphit (welcher weniger Energie verbraucht), oder mehr Formstücke herstellt. Da der Weltkonsum an Graphit auf rund 100 000 Tonnen im Jahr geschätzt wird (er durfte allerdings in Wirklichkeit noch größer sein), so werden etwa 10% des gesamten jährlich verbrauchten Graphits auf künstlichem Wege hergestellt

3. Die Produkte und ihre Verwendung.

Wie bereits angeführt wurde, sind die Eigenschaften der künstlich erzeugten Graphite von der Art des Rohmaterials und seiner Behandlung abhängig, wie denn auch der Reinheitsgrad in den Grenzen 0,1—10% Aschengehalt schwankt

Formstücke finden ihre Hauptverwendung als Elektroden für verschiedene elektrolytische Zwecke, insbesondere bei der Alkalichlorid-Elektrolyse. Ihr hoherer Preis, der vor dem Kriege im Durchschnitt 1 Mark (je nach Größe und Form 0,8—1,20) pro Kilogramm betrug, gegen 0,3—0,4 Mk pro Kilogramm anderer künstlicher Kohlen für Elektrodenzwecke, macht sich durch ungleich höhere Lebensdauer, Vereinfachung des Betriebes, oft auch durch Ausbeuteerhöhung und Lieferung reineren Produktes bezahlt. Die

Preise sind gegenwärtig wesentlich (etwa um 50—100%) höher als vor dem Kriege, doch ist das Wertverhältnis gleich günstig geblieben.

Für die Verwendbarkeit der Formstücke als Elektrodenmaterial ist es außerst vorteilhaft, daß die künstlichen Kohlen leicht mechanisch zu bearbeiten sind und solche Dichte, Homogenität und Festigkeit besitzen, daß man grobere Gewinde in ihnen schneiden, sie durch Schraubenverbindungen zusammenfügen kann usw.

Graphitformstücke, welche Elektrodenzwecken dienen sollen, werden mit einem Aschengehalte von 0,1—1,0% hergestellt. Der elektrische Widerstand dieser Kohlen ist etwa viermal geringer als derjenige gewöhnlicher amorphen Kohleelektroden.

Die Normalqualität der Graphitelektroden der G e b r. S i e m e n s & Co. weist einen Aschengehalt von 0,4—1% auf. Eine Artenanalyse der Graphitmarke T II ergab.

SiC	0,023%
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,261%
SiO ₂	0,130%
CaO	0,046%
	0,460%

Die höhere Haltbarkeit der Graphitelektroden in metallurgischen Betrieben wurde von C. L. Collins¹⁾, durch folgende Parallelversuche mit gewöhnlichen Kohleelektroden dargetan

Nr der Versuchsreihe	Zahl, Größe u. Art der Elektroden	Zahl der Schmelzungen	Stromstarke	Stromdichte Amp / qcm	Betriebsdauer	Mittlere Langenabnahme	Mittlerer Gewichtsverlust pro Stunde
1	Vier 10,2 × 10,2 × 61 cm amorphe Kohle	4	4000	9,6	8	30,5—35,6	1,000
2	Vier 10,2 × 10,2 × 61 cm Graphit	4	4000	9,6	32	30,5—35,6	0,250
3	Vier 5,1 × 5,1 × 61 cm Graphit	15	4000	19,2	32	30,5—35,6	0,125
4	Vier 5,1 × 5,1 × 76,2 cm Graphit	15	4000	19,2	95	55,9—61,0	0,074

Vergleicht man beispielsweise Versuch 1 und 3 miteinander, so sieht man, daß bei dem in Frage stehenden Prozeß die Graphitelektroden eine achtmal größere Leistung aufwiesen, als die aus gewöhnlicher Elektrodenkohle. Da sie nur etwa dreimal so teuer sind, wird bei ihrem Gebrauche eine Ersparnis erzielt.

Über die Aenderungen der Eigenschaften bei der Graphitierung von Elektroden hat die A c h e s o n - C o folgende Angaben gemacht.

¹⁾ Electrical World and Engineer (New York) 1902.

Elektr. Widerstand der amorphen Kohlenelektrode . . .	7,57 Ohm	$\frac{\text{qmm}}{\text{m}}$
„ „ „ Graphitelektrode	1,95 „	
Mittelwert der wirklichen Dichte von 6 Elektroden vor der Graphitierung		1,896
Mittelwert der wirklichen Dichte von 6 Elektroden nach der Graphitierung		2,185
Mittelwert der scheinbaren Dichte vor der Graphitierung		1,604
„ „ „ „ nach der Graphitierung		1,659

Die Graphitelektroden haben ein Porenvolumen von 8—20 %.

Der Pulvergraphit findet als Anstrichfarbe, bei der Herstellung von Dynamobürsten, in Trockenelementen, als Zusatz zur Vulkanfibre¹⁾, als Zusatz zu Lagermetallen²⁾ („Gewelit“ mit ca. 40% Vol., Graphallot usw.), als Schmiermittel usw. weitgehende Verwendung

Für den letzteren Zweck wird für feinere Verwendungsarten die allerfeinste Graphitsorte benutzt. Der Graphit bekleidet alle reibenden Teile mit einem spiegelglatten, gleitenden Überzug, man verwendet ihn mit Öl oder Fett gemischt, oder auch für sich allein. In allen Fällen, wo die Arbeits temperatur die Verwendung von Fetten ausschließt, oder wo chemische Einflüsse sie verbieten, ist Graphit geradezu das einzige brauchbare Schmiermittel.

Ein ganz hervorragendes neues Schmiermittel bildet der kolloidale Graphit. In diesen Zustand wird der Graphit nach einer etwas jüngeren Erfindung Achesons durch Behandlung und Mahlung mit Wasser, Tannin und Ammoniak überführt. Er bildet dabei eine tiefschwarze Flüssigkeit, welche Graphit in feinster Verteilung lange suspendiert enthält und als „Aquadag“ in den Handel gebracht wird (dag Abkürzung für „deflocculated Acheson Graphite“). Dadurch, daß es gelang, eine ähnlich feine Verteilung auch in Ölen und Fetten zu erzielen und daraus handelsfähige Produkte „Oildag“ und „Gredag“ zu erzeugen, wurde die Verwendbarkeit dieser Schmiermittel noch ganz erheblich gesteigert. Mit Oildag können Ersparnisse an Öl bis zu 50% erzielt werden und die Lagerreibung wird gleichzeitig verringert. Gredag ist eine Graphitschmiere für Getriebe und Transmissionen. Aquadag wird auch als rostsicheres Anstrichmittel empfohlen.

4. Andere elektrische Graphitierungs-Verfahren.

Fast gleichzeitig mit Acheson schlug auch Castner die Graphitierung von Elektroden auf elektrischem Wege vor³⁾. Elektrodenkohlen wurden dazu hoher, direkter Widerstandserhitzung ausgesetzt und dabei durch Holzkohlenpulver vor der Einwirkung der Luft geschützt. Als Stromdichte wurden ungefähr 75 Ampere pro qcm Elektrodenquerschnitt angewendet, die Erhitzung wurde aber nur durch kurze Zeit durchgeführt.

¹⁾ Acheson DRP 392 921

²⁾ Die Bildung harter Karbide muß dabei sorgfältig verhütet werden

³⁾ U S A Pat 572 472 vom 1 Dez 1896

Bei dieser Behandlung wird die Elektrode besser leitend, widerstandsfähiger und, offenbar zum Teile graphitiert, aber die Graphitierung bleibt doch zu unvollständig. Castner ging den richtigen Weg, aber er ging ihn nicht bis ans Ende.

Ein anderes Verfahren, das von Girard und Street¹⁾ herruhrt und eine äußere Graphitierung (besonders von stabförmigen) Elektrodenkohlen ermöglicht, wird von der Société Le Carbone in ihren Werken in Levallois-Perret (bei Paris) in einem Werke in Savoyen und in Frankfurt a. M. ausgeübt.

Nach diesem Verfahren werden die zu graphitierenden Kohlenstäbe quer durch Lichtbögen durchgezogen, welche durch zwei oder vier Elektroden übergehen. Der Grad der Graphitierung hängt von der Dauer der Behandlung,

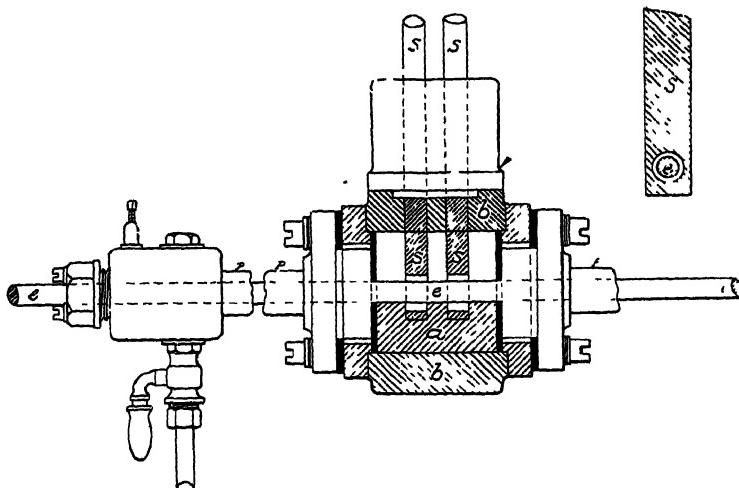


Abb. 94

also der Geschwindigkeit ab, mit welcher die Kohlen durch die Lichtbögen durchgeführt werden und ferner von dem Gehalte der Kohlenkörper an Katalysatoren.

Es verdient besonders hervorgehoben zu werden, daß Girard und Street in ihrer Patentschrift schon im Jahre 1893 darauf hinwiesen, daß die Graphitierung der Elektroden schneller erfolgt, wenn sie 2% Borsaure, Kieselsaure oder Eisen enthalten — daß sie also dieselben Stoffe nennen, deren katalytische Wirkungen Acheson ein paar Jahre später, unabhängig von ihnen, feststellte. Der Mechanismus des Prozesses wurde zwar von Girard und Street mißdeutet, es gebührt ihnen aber unstreitig das Verdienst als erste eine technisch durchführbare elektrische Graphitierung vorgeschlagen und ausgeführt zu haben, welche für manche Zwecke hinreichend ist.

Die Graphitierung führen sie mittels des auf Abb. 94 dargestellten, ohne weiteres verständlichen Apparates in einer indifferenten Gasatmosphäre,

¹⁾ D R P 78 926 vom 29 VI. 1893 D. R. P. 81 479, 85 335.

oder auch in Gegenwart schwach reagierender Gase, wie Kohlenoxyd, Stickstoff, Schwefelkohlenstoff durch In Wasserstoff scheint die Umwandlung leichter vor sich zu gehen.

Die so graphitisierten Elektroden dienen für Scheinwerferzwecke u. a. m.

Der Vollständigkeit halber mag schließlich auf einen Vorschlag A c h e - s o n s hingewiesen werden, den Prozeß der Graphitbildung dadurch zu einem kontinuierlichen zu gestalten, daß man in einer Art Schachtofen granuliertes Rohmaterial zwischen die Elektroden rutschen läßt, welche nur etwa 50 cm voneinander abstehen. Man soll dann mit einer Spannung von 12 Volt auskommen und eine Stromintensität von 37 500 Ampere erzielen. Das Rohmaterial sollte durch einen Aufgabetrichter eingeführt, durch eine Transportschnecke herausbefordert werden. Eine praktische Anwendung hat dieser Vorschlag aber nicht gefunden.

C o n r a d t y will nach dem D R P. 327 911 den ganzen Ofen durch ein Eisenblechgehäuse umschließen und unter Minderdruck arbeiten, die Umwandlung soll dann bei niedrigerer Temperatur und in kurzerer Zeit erfolgen. Die Beförderung der Reaktion kann sich auf diesem Wege wohl nur auf die Beförderung der Bildung der Karbid-Katalysatoren beschränken, deren Gleichgewichtsrelation allerdings nur durch fortlaufende Entfernung des gebildeten CO zu Gunsten des Karbids verschoben werden konnte. Das Evakuieren konnte aber durch Erleichterung des Gasabzuges aus dem Innern der Elektroden einen günstigen Einfluß auf die Beschaffenheit des Produktes üben. Derart geschlossene Ofen durften wohl nur für Graphitierung kleinerer Körper verwendbar sein, C o n r a d t y beschreibt denn auch im D. R. P. 310 603 ein Verfahren zum Graphitieren von Scheinwerferkohle.

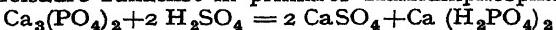
Die G r a p h i t w e r k e K r o p f m u h l wollen nach dem D. R. P. 358 520 natürlichen Graphit mit Kohle gemischt im elektrischen Ofen bei 2200 Grad reinigen und die Verunreinigungen (z. B. Schwefel) durch Sublimation gewinnen

Kapitel III.

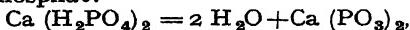
Phosphor.

Bis zum Jahre 1891 wurde Phosphor nach zwei verschiedenen Verfahren hergestellt, dem Pelletier - Verfahren, welches schon 1775 von K. W. Scheele angegeben worden war und dem Verfahren von F. Wöhler. Beide gehen von natürlichem Trikalziumphosphat (Phosphorit) aus, oder von Knochenasche, welche gleichfalls aus Trikalziumphosphat besteht. Nur ganz wenige Werke verarbeiteten Wawellit (Aluminumphosphat).

Nach dem Pelletier-Verfahren wird Trikalziumphosphat mit verdunnter Schwefelsäure zunächst in primäres Kalziumphosphat übergeführt:



Die gewonnene Kalziumphosphatlösung wird vom Gips getrennt mit Kohle eingedampft und geglättet, dabei entsteht zunächst unter Wasserabspaltung Kalziumphosphat.



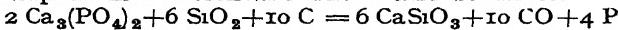
welches mit Kohle bei Weißglut Phosphor, Trikalziumphosphat und Kohlenoxyd liefert.



Die ersten Anteile Phosphor beginnen bei 740 Grad überzudestillieren, bei 950 Grad wird die Reaktion lebhaft und sie findet ihr Ende bei 1170 Grad.

Wie man aus den Reaktionsgleichungen entnimmt, wird ein Teil des Ausgangsproduktes zurückgebildet und man kann bestenfalls $\frac{2}{3}$ des im Ausgangsmaterial enthaltenen Phosphors gewinnen, praktisch aber kaum mehr wie etwa die Hälfte, weil die Ausbeuteverluste ziemlich erhebliche sind. Der Prozeß erfordert einen recht großen Aufwand an Schwefelsäure und kann Ausgangsmateriale, welche durch größere Mengen Eisenoxyd und Tonerde verunreinigt sind, wegen zu großen Saureverbrauchs nicht gut verwenden, er ist also hauptsächlich auf Knochenasche angewiesen. Die hohe Erhitzung und das Abdestillieren des Phosphors kann nur in kleinen Retorten ausgeführt werden, deren jede nur 0,5 bis 1 kg Phosphor liefert und diestarkem Verschleiß unterliegen.

Der Wöhler-Prozeß arbeitet ohne Schwefelsäure, das bedeutet einen großen Vorteil vor dem Pelletier-Verfahren. Er besteht darin, daß man Trikalziumphosphat mit Kieselsäure und Kohle behandelt



Er gestattet also, im Gegensatz zum Pelletier-Verfahren, theoretisch den ganzen im Ausgangsmaterial enthaltenen Phosphor, praktisch, doch etwa 80—90% desselben herauszubringen. Aber die ersten Phosphormengen beginnen erst bei 1200 Grad überzugehen, bei 1300 Grad wird die Reaktion erst schneller und sie kann erst bei 1450 Grad beendet werden!

Diese Temperaturen waren früher schwer zu erreichen und die verwendeten, von außen arbeitenden Retorten widerstanden ihnen schlecht, sie wurden von den heißen Rückständen zu schnell angegriffen und unterlagen

einem so großen Verschleiß, daß das Wöhler-Verfahren deshalb nicht gut verwirklicht werden konnte¹⁾

Das Jahr 1891 bildete einen Wendepunkt in der Geschichte der Phosphorfabrikation. In diesem Jahre versuchte Readmann (nach dem Patent von Parker, Robinson und Readmann) zuerst die Wöhlersche Reaktion im elektrischen Ofen durchzuführen, die Erfolge waren so gute, daß die Electrical Construction Corporation die Fabrikation in Wadnesfield (England) aufnahm und dies verhalf dem Wöhler-Verfahren zum Sieg. Seit dem Jahre 1893 wurde das Verfahren industriell ausgeübt; 6 Jahre danach, also schon 1899, wurde bereits die Hälfte des Phosphors elektrisch erzeugt, und gegenwärtig wird Phosphor wohl nur mehr auf diesem Wege und im elektrischen Ofen gewonnen. Das elektrothermische Verfahren hat das alte Pelletier-Verfahren praktisch also vollständig verdrängt.

1. Ofenkonstruktionen.

Die Electric Reduction Co., welche die angeführten Patente erwarb, arbeitete zunächst mit dem Flammenbogenofen²⁾ nach Readmann und Parker. Sie verwendete 500 HP. und konnte damit 86% des Phosphors aus dem Rohmaterial (Phosphorit, Sand und Kohle) gewinnen. Als Energiequelle diente Wechselstrom, er wurde zunächst durch einen Heizwiderstand (einen dünnen Kohlestab) geschickt, um den Prozeß einzuleiten, dann wurde durch Auseinanderziehen zweier darüber durch Stopfbuchsen eingeführter Elektroden ein Lichtbogen in dem niedersten Schachtofen (Abb. 95) inmitten der Beschickungsmischung erzeugt, er brachte dieselbe sehr rasch zur Reaktion.

Die Reaktion ließ sich aber so nicht immer klaglos durchführen, man hatte es nicht gut in der Hand, ihren Verlauf nach Belieben zu regeln, zeitweise wurde sie äußerst sturmisch, dann wurde wohl auch Beschickungsmaterial mit dem Phosphor aus dem Ofen gerissen, verringerte man jetzt die Stromstärke, so war das richtige Maß hierfür nicht leicht zu finden,

eine zu geringe Abkühlung half nicht, eine zu starke Abkühlung brachte aber neue und erhebliche Schwierigkeiten. Der Lichtbogen verunreinigte die Phosphordämpfe (zum Teil infolge der damals noch geringen Qualitäten der Elektrodenkohlen, zum Teile auch infolge Zerstaubung und Zerblasen) mit

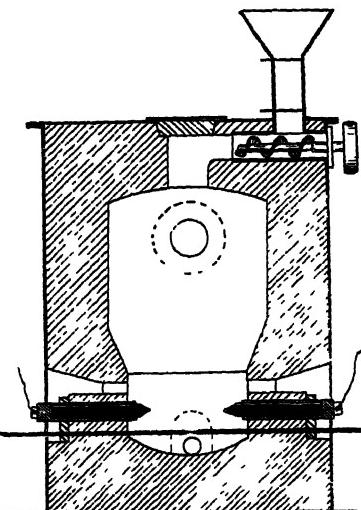
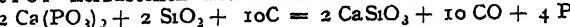


Abb. 95

¹⁾ Eine Kombination beider Verfahren besteht darin, erst Kalziummetaphosphat nach Pelletier herzustellen und dieses dann mit Kohle und Kieselsäure nach:



weiter zu behandeln

²⁾ D R P 55 700 Z angew Chem IV 269 (1891)

Kohlenstaub, oft in solchem Maße, daß die Ableitungen verstopft wurden. Brachte man das Reaktionsgemisch gepulvert zur Anwendung, so wurde ein großer Teil fortgeblasen, enthielt es größere Stücke, so wallte es oft auf. Der Phosphor war nicht immer leicht zu kondensieren von verunreinigenden Phosphorverbindungen zu trennen usw.

Um den Prozeß leichter führen zu können, ging man daher bald vom Lichtbogenofen ab und verwendete eine Widerstandserhitzung nach einer Konstruktion von Gibbs¹⁾.

Obwohl dieser Ofen heute nicht mehr in Verwendung zu stehen scheint, verdient er es, hier näher besprechen zu müssen, weil er der erste war, mit welchem man in der Phosphorfabrikation dauernd gute Erfolge erzielt hat und auch, weil er das einzige Beispiel für einen Strahlungsöfen mit reiner indirekter Widerstandserhitzung bildet, welcher technisch verwendet wurde.

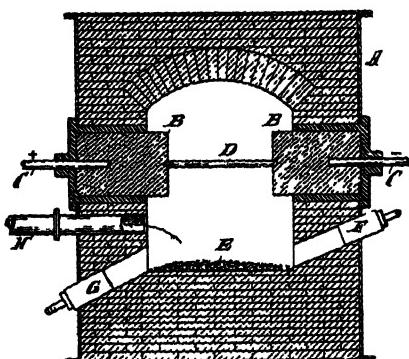


Abb. 96.

Die Konstruktion dieses Ofens geht aus der Abb. 96 hervor. Er stellt eine geschlossene, gemauerte Kammer vor, durch deren Wände an zwei (bzw vier, oder sechs) gegenüberliegenden Stellen eingebaute Kohleblöcke *B* in das Innere reichen. Diese Kohlenblöcke sind etwa in mittlerer Höhe der Kammer angeordnet und sie werden durch je einen Kohlestab (oder Graphitstab) *D* elektrisch miteinander verbunden. Der Strom, welcher den Blöcken *B* durch die Kontakte *C* zugeführt wird, erhitzt den Stab *D* zur Weißglut und dieser bestrahlt das auf dem Boden der

Kammer liegende, unbedeckte Reaktionsgemisch *E*, welches durch die Öffnung *F* eingebracht werden kann. Der Schlackenruckstand wird bei *G* abgelassen, bzw abgestochen.

Um die Strahlung auf das Beschickungsmaterial zu konzentrieren wird die Decke der Kammer gewölbt. Der Erhitzungswiderstand kommt mit dem Reaktionsgemisch gar nicht in Berührung, er hält die Phosphordämpfe aber heiß und verhindert ihre vorzeitige Kondensation. In Gasform entweichen diese durch das Rohr *M* und sollen durch Einleiten in Kupfergefäße, die mit Wasser gefüllt gehalten wurden, kondensiert worden sein.

Als Beschickungsmaterial dient ein Gemisch von 100 Teilen Phosphorit mit 50 Teilen Sand und Kohle. Der Betrieb läßt sich kontinuierlich führen, denn die Beschickung kann periodisch zu-, die Schlacke periodisch abgezogen werden, ohne daß man den Strom dazu zu unterbrechen braucht.

Die Öfen haben eine Stromkapazität von 50 HP., die Materialausbeute beträgt etwa 80%, der Rest des Phosphors geht als Silikophosphorsäure, Eisenphosphid usw. in die Schlacke und wird verloren gegeben. Ein 50 HP.-Ofen liefert etwa 75 kg Phosphor in 24 Stunden.

Wie sich die Öfen dadurch vergrößern lassen, daß man mehrere Heiz-

¹⁾ D. R. P. Electric Reduction Co 107 736, 112 832.

widerstände in einer Kammer vereinigt, ist auf Abb. 97 dargestellt. Diese Widerstände schaltet man vorteilhafterweise in Serie. Bei Parallelschaltung wäre eine gleichmäßige Belastung der einzelnen Stäbe schwer zu erreichen. Die Haltbarkeit der Widerstandskohlen soll eine gute, ihre Lebensdauer eine lange gewesen sein.

Die Oldbury-Electric-Chemical Co., welche von der Firma Albright & Wilson an den Niagarafällen errichtet worden ist, hat 6 derartige Öfen in Betrieb gehabt und sie konnte mit denselben jährlich rund 150 Tonnen Phosphor erzeugen. Wenn sie aber auch den Gibbs-Ofen durch viele Jahre verwendet hat, scheint sie denselben später doch durch Lichtbogenöfen nach der Konstruktion Irvines ersetzt zu haben, wie denn gegenwärtig alle Phosphorfabriken anstatt der zuerst benutzten Öfen mit Heizwider-

stand, solche vom Typus der Lichtbogenöfen gebrauchen, die freilich nicht als eigentliche Lichtbogenöfen betrieben werden, sondern, wie die meisten dieser Art, eine Kombination der Lichtbogenerhitzung mit der Widerstandserhitzung bilden.

Die nicht allzuhohe Temperatur, von etwa 1400—1450 Grad, welche für die Reaktion mindestens erforderlich ist, macht an und für sich die Verwendung eines Lichtbogens ja nicht notwendig, das bewies schon die Funktionsweise des Gibbs-Ofens, auch sind im Vorhergehenden schon Beispiele beschrieben worden, bei welchen viel höhere Temperaturen in Widerstandsöfen erhalten werden konnten, aber in allen diesen Öfen wird ein Heizwiderstand verwendet, der seine Form während des Betriebes kaum verändert. Andererseits wäre die Herstellung extremer Temperaturen für den chemischen Prozeß ohne Nutzen. Der Vorteil hoherer Temperaturen liegt aber nachst der Reaktionsbeschleunigung darin, daß der Lichtbogen aus dem Reaktionsgemisch rasch eine Schlacke erschmilzt, die, wie die Erfahrung gelehrt hat, hinreichendes Leitungsvermögen besitzt, um weiterhin die Rolle des Heizwiderstands und Leiters zwischen den Elektroden des Ofens zu übernehmen. Die heute in Gebrauch stehenden Phosphoröfen verwenden deshalb den Lichtbogen eigentlich nur, um den Prozeß einzuleiten. Ist er in Gang gekommen, dann tritt von selbst Widerstandserhitzung, an Stelle der Lichtbogenerhitzung, oder wenigstens neben der Lichtbogenerhitzung.

Der Irvine-Ofen¹⁾, einer der ersten dieser Art, welcher sich praktisch bewahrt hat, besteht, wie die beistehende Abb. 98 erkennen läßt, aus einer gemauerten, vorzugsweise außen durch Eisenblech geschützten Kammer, welche innen mit einem widerstandsfähigen Material 3 ausgefüttert ist. Zur Herstellung dieses Ofenfutters verwendet man am liebsten Kohle, in

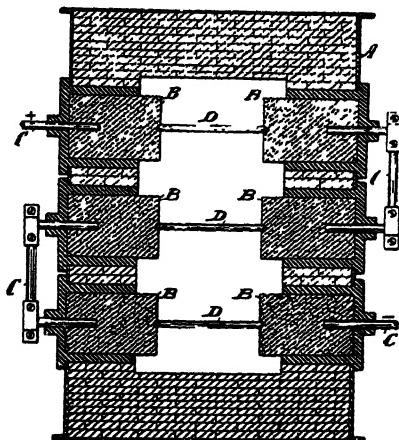


Abb. 97.

¹⁾ Brit. Pat. 13 032 (1901).

Platten- oder Blockform, die Fugen füllt man mit einer Paste oder einem Kitt aus, dessen Grundsubstanz Kohle- oder Graphitpulver bildet und bei welchem Bindemittel wie Teer, Pech od. dgl. geeignet befunden wurden.

In ihrem oberen Teil ist die Kammer durch eine Wolbung begrenzt, welche den Querschnitt nicht völlig abschließt, sondern genügend Raum offen läßt, daß die Elektroden 7, ein Trichter 6 zum Einführen des Materials usw. durch einen aufgesetzten Deckel in das Innere der Kammer eingeführt werden können

Um den Prozeß einzuleiten, wird mittels eines auf den Boden der Kammer eingeführten Einsatzes der Kontakt zwischen den parallelen vertikalen Elektroden 7 in der Art hergestellt, wie es die Figur darstellt. Beschikungsmateriel mit genugendem Zusatz von granuliertem Koks,

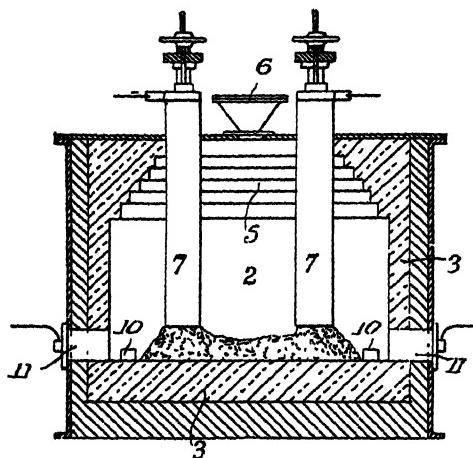


Abb. 98

oder granulierter Koks, welcher mit Reaktionsgemisch bedeckt wird, dient am besten diesem Zwecke. Sobald der Boden der Kammer mit Schlacke überdeckt ist, übernimmt diese die Leitung. Dieses erste Erschmelzen gelingt nicht in allen Fällen durch bloße Widerstandserhitzung, sondern es erfordert manchmal die Herstellung kleiner Lichtbögen. Sobald genugend Schlacke vorhanden ist, beginnt der Umsatz ein geregelter zu werden, man leitet dabei den Heizstrom entweder von einer Elektrode 7 durch die Schlacke zur andern Elektrode 7, oder auch von beiden Elektroden 7 (welche dann an denselben Pol zu schließen sind), durch die Schlacke und durch das Reaktionsgemisch unter der Schlacke zum Boden der Kammer, welcher ja aus leitender Kohle besteht und durch die Kontaktverbindungen an den andern Pol der Stromquelle geschlossen werden kann.

Der Phosphor entweicht in Gasform aus dem Ofen durch einen (auf der Abbildung nicht sichtbar gemacht) seitlichen Stutzen. In dem Maße, in welchem die Reaktion ihren Fortgang nimmt, wird trisches Reaktionsgemisch, das soweit zerkleinert ist, daß die grobstens Teile durch ein Sieb mit 16 Maschen auf den Zoll durchfallen, durch 6 eingetragen, dabei steigt das Niveau der Schlacke allmählich, sie wird deshalb zeitweise durch Öffnungen 10 abgelassen. Da die Temperaturen so hoch gehalten werden, daß die Schlacke während des Betriebes stets leichtflüssig bleibt, bereitet das Abziehen derselben keine Schwierigkeiten, ein Abstechen (das beim Betriebe des G i b b s - Ofens zeitweise vorgenommen werden mußte), ist niemals erforderlich. Der Betrieb der Ofen ist relativ einfach geworden, die Einheiten können größer bemessen werden.

Eine ähnliche Ofenkonstruktion, welche von der Anglo-American Chemical Co benutzt wurde, beschreibt F. J. Machalske¹⁾.

¹⁾ Electrical World and Engineer XXXVII, 360.

Der Ofen hat einen Kohleboden von $30 \cdot 44$ cm Bodentfläche, welcher die eine Elektrode bildet, die andre wird durch eine vertikal durch die Öffnung in der Decke herabhängende Kohlenelektrode von 2,4 m Länge und 10 cm Dicke gebildet. Die Seitenwände sind innen mit gebrannter Magnesia ausgefüttert, die übrigen Teile des Ofens bestehen aus feuerfestem Ton und Ziegeln. Die Beschickung wird von oben eingeführt, der Überschuß der beim Betrieb gebildeten Schlacke fließt seitlich ab, der Phosphor wird unter Wasser kondensiert. Zur Herstellung eines Kilogramm Phosphors werden angeblich 4,7 HP.-Stunden verbraucht. (Nach anderen wahrscheinlicheren Angaben 6—7 KW-Stunden) 1900 standen 2 solche Ofen in Betrieb, das Anheizen

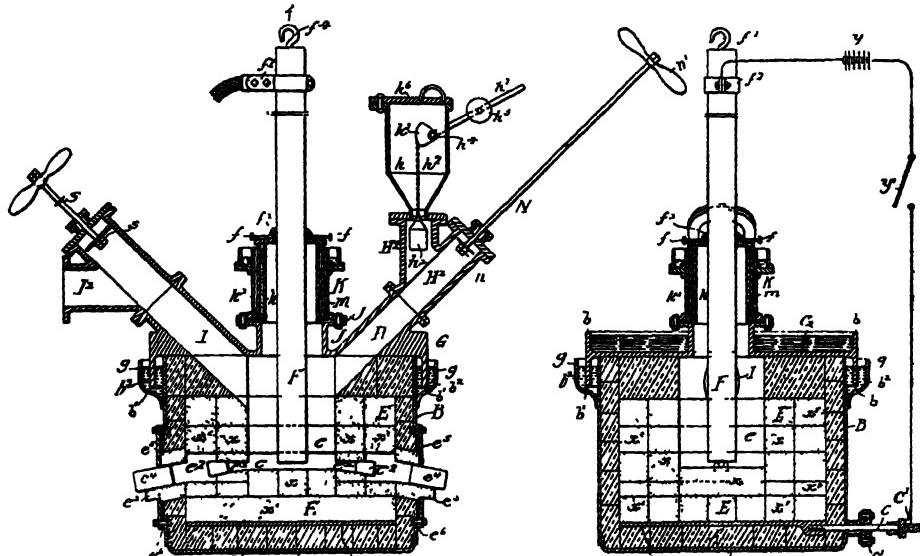


Abb. 99

nahm nur eine Viertelstunde in Anspruch. Die Ofen konnten etwa 120 Tonnen im Jahre leisten, sie wurden aber nicht voll ausgenutzt.

Die Firma Albricht & Wilson erzeugte im Jahre 1915 bereits 500 Tonnen Phosphor auf diesem Wege.

Die American Phosphorus Co verwendet einen ähnlichen, auf Abb. 99 abgebildeten Ofen, welcher von Gilbert Landis²⁾ konstruiert wurde und erzeugt damit 75—100 Tonnen pro Jahr.

Ein Metallgehäuse *B* ist mit einem Futter aus glasierten, oder unporosen Ziegeln *A* ausgekleidet, als Bindemittel und um die Fugen auszufüllen verwendet man dabei ein Gemisch von Asbestpulver mit Natronwasserglas. Über diese Auskleidung kommt noch ein zweites Futter *F* aus zwei Lagen von Kohleblocken, oder Kohleziegeln. Die leitende Bodenplatte *C* wird durch Stromleiter *c* mit den Kontaktanschlüssen *c* verbunden.

Das Ofengefäß wird oben durch einen abhebbaren Deckel *G* mit übergreifenden Rändern *b* verschlossen. Der Verschluß wird durch Wasser noch

²⁾ U. S. A. Pat. 842 099.

weiter gesichert, welches auch vorteilhafte Kuhlirkung ausübt. Verschiedene Stutzen gestatten es, die für den Betrieb notwendigen Teile dicht in den Ofen einzuführen: durch den geneigten Stutzen *H* wird das Material mittels Fulltrichter *k* eingetragen, durch die, symmetrisch nach der andern Seite geneigte Ableitung *I* wird das gebildete Gas abgezogen. *F* ist die Kohlenelektrode, deren Stellung durch die stopfbuchsenartig gebildete Vorrichtung *K—M* reguliert werden kann, ohne daß Dampfe austreten

Während Abb. 99 einen Lands-Ofen darstellt, welcher mit einer vertikalen Elektrode ausgerüstet ist, zeigt Abb. 100 wie er für die Aufnahme zweier vertikaler Elektroden gebaut werden kann

Das Reaktionsgemisch wird nach Lands¹⁾ nicht, wie gewöhnlich in grobkörniger, oder klumpenförmiger Zerteilung, sondern in Brikettform der Behandlung im elektrischen Ofen unterworfen. Dazu wird jedes der Ausgangsprodukte Phosphat, Sand, Kieselsäure, bzw. Quarz oder Quarzsand und Koks für sich zerstoßen und (vorzugsweise in Dreihöfen) bei Rotglut kalziniert. Jedes der so vorbereiteten Bestandteile wird nun für sich fein gemahlen, und durch ein Sieb mit 80 Maschen gesiebt, sie werden dann getrennt gewogen und in einer mechanischen Vorrichtung mindestens vermischt, endlich mit geeig-

netem Bindemittel zu klemmen, langlichgeformten, 1 Zoll langen Briketts gepreßt. Wendet man Teer oder wasserhaltiges Bindemittel an, so sind die Briketts vor ihrer Verwendung noch zu trocknen

Die Phosphorentwicklung ist bei der Verwendung dieser Briketts eine ruhige und gleichmäßige, das Beschickungsmaterial hat überall und während des ganzen Prozesses die richtige Zusammensetzung, es braucht nicht befürchtet zu werden, daß etwa lokal ein Mangel an Kohlenstoff auftritt, der bei weniger feiner Durchmischung eintreten kann und dann dazu führt, daß der Kohlenstoff aus der Ofenwand genommen und diese dabei angefressen wird.

Die Schlacke wird alle 3—4 Stunden abgestochen

Man soll nach dieser Arbeitsweise ein reineres Produkt bei niedrigerer Arbeitstemperatur (2700 gegen 3500 Grad Fahrenheit entspr. 1800 bzw. 2300 Grad Celsius) erhalten.

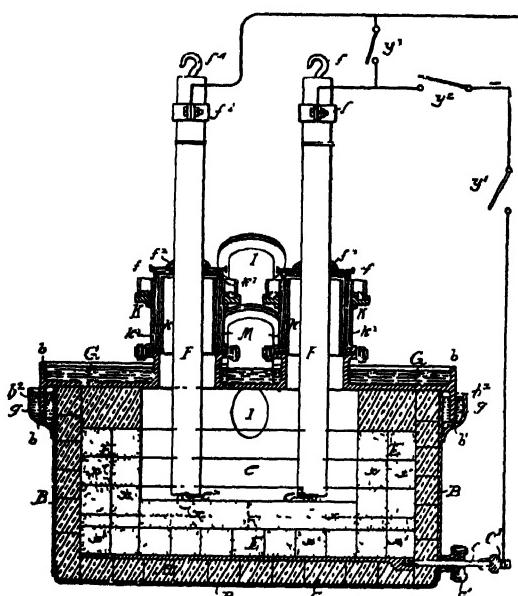


Abb. 100

¹⁾ U S A Pat. 859 086

Eine größere Anlage hat auch die Chemische Fabrik G r i e s h e i m - E l e k t r o n in Betrieb. Sie hat sich dieselbe auf Grund eigener Versuche während des Krieges aufgebaut. Soviel ich darüber orientiert bin, handelt es sich dabei um Einphasenofen, welche aus einem luftdicht abgeschlossenen, schachtartigem Aufbau bestehen, durch den von oben her eine prismatische Kohlenelektrode in wassergekühlter Fassung hineinragt. Als zweite Elektrode dient eine in den Ofenboden eingestampfte Boden-Kohle-Elektrode.

Die T. G. schlägt vor, dem Reaktionsgemisch Bauxit, Tonerde od. dgl. zuzuschlagen, um die Ofenrückstände zur Herstellung eines Zementes zu verwenden¹⁾

Beim P e l l e t i e r - Verfahren ließ sich der Phosphordampf immer und ohne Schwierigkeiten unter Wasser kondensieren, beim W o h l e r - Prozeß, welcher durchwegs, und ganz besonders bei seiner Durchführung im elektrischen Ofen, viel heißere Phosphordämpfe liefert, befriedigt diese Absorption nicht immer, besonders dann nicht, wenn die Phosphordämpfe durch fremde Bestandteile, durch Phosphorverbindungen usw. verunreinigt sind. Man tut dann gut daran, die Kondensation auf trockenem Wege in einer sauerstofffreien Atmosphäre durchzuführen. Hierzu ist freilich eine umfangreichere und kompliziertere Apparatur erforderlich. Man erhält dabei aber besseres Produkt und verringert die Verluste an Phosphor, denn Verluste an Phosphor entstehen leicht dadurch, daß die Dämpfe sich gern mit kleinen, flüssigen oder festen Partikeln anschwängern, welche unabsorbirt weitergerissen werden, sie reagieren auch, wenn sie zu heiß sind, leicht mit dem Wasser. Fremdes Gas, insbesondere das bei der Reaktion entstehende Kohlenoxyd, welches die Phosphordämpfe verdunnt, erschwert nicht nur die Kondensation, kann auch eine Verflüchtigung schon kondensierten Produktes beim Durchstreichen durch das Wasser herbeiführen usw. Die trockene Kondensation, welche eine langsamere, allmähliche Trennung der einzelnen Bestandteile ermöglicht, schaltet diese Verlustquellen zum größten Teile aus und liefert gunstigere Resultate. Sie durfte heute von beiden, die bei weitem überlegene Arbeitsmethode der Kondensation bei der elektrischen Phosphorgewinnung sein.

Die Abb. 101 stellt eine Anlage dar, wie sie von der C o m p a g n i e é l e c t r i q u e du P h o s p h o r e, B i l l a u d o t & C i e, P a r i s, für diesen Zweck geschaffen worden ist²⁾. Die Phosphordämpfe, welche im elektrischen Ofen *F* erzeugt werden, gelangen zunächst durch das Rohr *a* zu den Kondensationsapparaten. Um das Rohr *a* vor Verstopfungen durch vorzeitige Kondensation usw. zu schützen, ist es mit der Vorrichtung *b* ausgestattet, dank welcher ein Flugelkörper *b'* mittels einer auf eine Trommel aufgerollten Kette nach Bedarf auf und nieder bewegt werden kann, um eventuelle Verstopfungen zu beheben. Der eigentliche Kondensationskörper besteht aus zwei Rohren *D* und *F*, deren Querschnitte zweckmaßigerweise gleich groß bemessen werden und welche durch ein System vertikaler Rohre *T* miteinander verbunden sind, die so weit gehalten sind, daß die Summe der Querschnitte aller *T*-Rohren den Querschnitt des Rohres *D* bzw. *E*

¹⁾ F. P. 616 353.

²⁾ D. R. P. 106 498.

gleichkommt, so daß die Gase durch den Apparat streichen können ohne Querschnittserweiterungen oder -verengungen auf ihrer Bahn zu treffen.

So gelangen die Dämpfe, welche aus einem Gemisch von P und CO bestehen (nachdem sie die meisten mitgerissenen festen Substanzen im Oberteil des elektrischen Ofens oder im ersten Teile der Leitung absetzen)

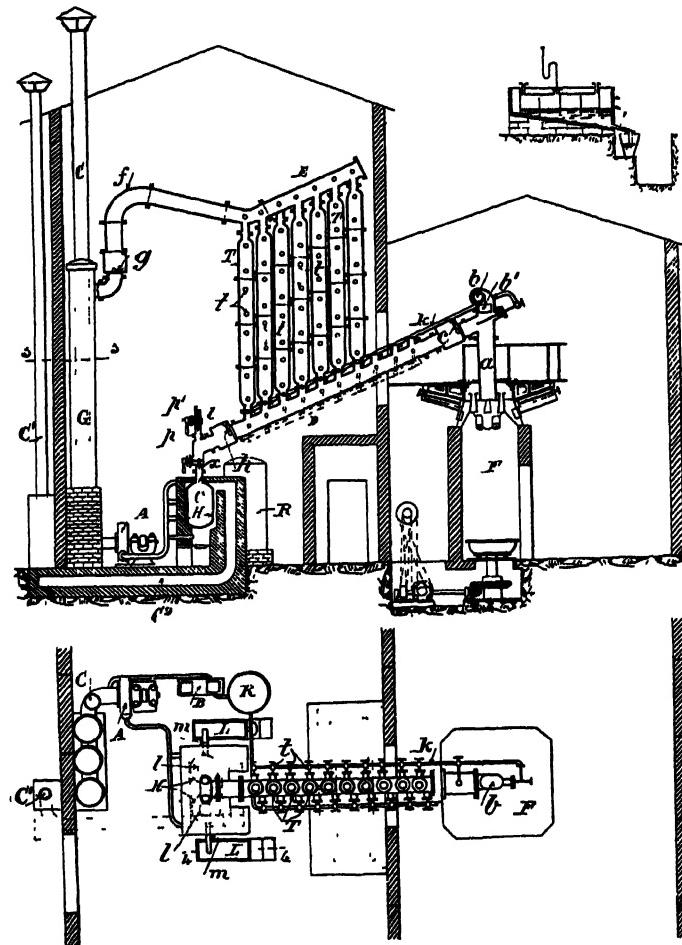


Abb. 101

im ruhigen Strome durch D, verteilen sich durch die Rohre T und streichen durch f nach g. Auf diesem Wege kondensiert sich der Phosphor, Tropfchen, mit festen mitgerissenen Substanzteilchen verunreinigt, setzen sich an den Wänden des Kondensators in flüssigem Zustande ab; denn diese Wände haben eine Temperatur von 50 Grad. Von den Wänden fließen sie nach h ab und um einer Stockung dieser Bewegung entgegenzutreten, hilft man dadurch nach, daß man von Zeit zu Zeit etwa Kohlenoxydgas einblast. Zu

diesem Zwecke dient der Kompressor *B* und der Behälter *R*, aus welchem dieses in *B* unter Druck gesetzte Gas durch ein System kleiner Röhren *t* an die gewollte Stelle hindurchgetrieben werden kann.

Das Restgas, welches *E* verläßt, besteht wesentlich aus Kohlenoxyd, dem fein suspendierte Phosphorteilchen noch beigemengt sind. Man führt es durch *g* in eine Reihe von (zweckmaßigerweise drei) Absorptionstürmen *G*, welche perforierte Platten in ihrem Innern aufnehmen, die große Berührungsflächen darbieten. Unter der Wirkung der Saugvorrichtung *A* durchstreicht das Restgas diese Türme und tritt darin mit Kupfersalzlösung od. dgl. in Berührung, welche ihm die letzten Phosphorreste entzieht. Der Rest, welcher fast ausschließlich aus CO besteht, gelangt zum Teil nach *B* und *K*, zum andern Teil wird es durch *A* in Verbrennungsvorrichtungen geführt, der Überschuß entweicht durch *C*.

Die Verbrennungswärme des Kohlenoxyds wird dazu nutzbar gemacht, den gewonnenen Rohphosphor durch Destillation aus *H* zu reinigen. Zu diesem Zwecke stehen zwei Gefäße *H* zur Verfügung, welche, wenn nötig, unter mechanischer Nachhilfe abwechselnd gefüllt werden und die von festem Gemäuer eingeschlossen sind. Die Erhitzung während der Destillation erfolgt durch Kohlenoxydbrenner, welche in einem entsprechenden Heizapparat innerhalb des Gemauers angeordnet sind. Ein Rohr *m* bildet die Verbindung zum Kasten *L*, der zur Gewinnung des destillierten Phosphors dient und aus Bleiblech mit geneigtem Boden hergestellt ist. Er nimmt eine Bleiglocke auf, welche innen durch Wände unterteilt ist, die als Bewegungshindernis dienen. Wenn erforderlich, wird der Austritt des Phosphordampfes aus dem Destilliergefaß durch einen Gasstrom (Kohlenoxyd oder Kohlensäure) erleichtert.

Auch in anderen Werken befolgt man das Arbeitsprinzip, die aus dem Phosphorofen kommenden Rohgase in Kammern zu kondensieren, deren Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes des Phosphors gehalten wird, wendet aber noch besondere Maßregeln für die Entstaubung an.

So leitet die I G. die Rohgase durch Flugstaubkammern, welche auf entsprechende Temperatur gehalten werden und mit einer Vorrichtung zur elektrischen Entstaubung ausgerüstet sind, weil die Verluste an Phosphor ohne letztere zu großen Umfang annehmen, oder es werden statt der Flugstaubkammern Filterkammern (aber gleichfalls mit nachtraglicher elektrischer Entstaubung) verwendet, die man mit denselben Stoffen beschickt wie den elektrischen Ofen ⁴⁾.

Zur Entstaubung haben sich Cottrell-Anlagen bewahrt, welche auch in Amerika mit gutem Erfolg in ausgedehntem Maßstabe verwendet werden.

2. Eigenschaften und Verwendung des Produktes.

Der im elektrischen Ofen erzeugte Phosphor zeichnet sich durch wesentlich höheren Reinheitsgrad vor dem Phosphor aus, welcher nach dem alten Verfahren erzeugt wurde, vor allem enthält er weniger Arsen, welches beim Pelletier-Verfahren zum Teil aus der Schwefelsäure stammt. Immerhin enthält auch dieser Phosphor noch mechanisch beigemengte Verunreinigungen, Kohle, roten Phosphor, ferner gelöste Verbindungen von Silizium, Kohlen-

⁴⁾ D. R. P. 435 357, 435 358, Brit. Pat. 247 219 ex 1925, D. R. P. 443 285.

stoff und Arsen Man kann die mechanischen Beimengungen ziemlich gut durch Filtration des geschmolzenen Phosphors durch Filtersteine unter Dampfdruck, durch grober gepulverte Holzkohle usw entfernen (früher filtrierte man meist durch Leder) Eine bessere Reinigung erzielt man aber durch Destillation (welcher man eine Filtration vorhergehen lassen kann), wenn der Phosphor mit größeren Mengen fester Beimengungen behaftet ist, was allerdings bei guter Leitung des elektrischen Betriebes nicht vorkommen soll).

Da der Schmelzpunkt des Phosphors bei 44,5 Grad, der Siedepunkt der Schmelze bei 290 Grad liegt ist die Destillation unschwer durchzuführen, sie wird meistens in eisernen Gefäßen oder Retorten vorgenommen. Ist der destillierte Phosphor noch gelb, so kann man ihn durch Schmelzen unter Wasser, welches mit Kaliumbichromat und verdunnter Schwefelsäure versetzt ist, leicht nahezu farblos und klar erhalten

In den Handel kommt er meist in Form von Stangen, welche durch Eingießen in Glasrohren oder Messingrohren erhalten werden, selten in Form von Keilen, welche unter Wasser in verloteten Blechbüchsen versandt werden.

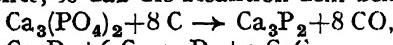
Durch lange Zeit fand der Phosphor seine Hauptverwendung in der Zundholzindustrie. Seitdem man bei der Fabrikation der Zundholzchen keinen weißen Phosphor mehr verwendet, wird er nur mehr zur Herstellung gewisser Legierungen, für präparative Zwecke, militärische Zwecke (Fliegermunition, Raucherzeugung, Brandbomben usw.), herangezogen, der überwiegende Teil wird aber auf roten Phosphor und auf Phosphorverbindungen verarbeitet. Die Herstellung der letzteren gewinnt besonders für die Düngerindustrie (Nitrophoska u. dgl. m.) immer größere Bedeutung und hat bereits ansehnlichen Umfang angenommen

Die Weltproduktion wurde 1924 bloß auf zirka 3000 Tonnen geschätzt, sie ist seitdem auf ein Vielfaches davon gestiegen Der Preis betrug anfangs der 90er Jahre noch 100—120\$ pro 100 kg, 1912 aber nur mehr 85—90 \$, 1924 etwa 90—140 \$

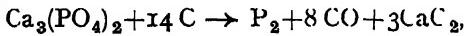
Phosphor wird in Amerika, England, Frankreich, Rußland, Deutschland (Griesheim, I G) usw hergestellt

3. Vorschläge anderer Herstellungsart und Gewinnung von Phosphorverbindungen.

Die Société Joudrín¹⁾ & Co, Hilbert und Frank²⁾, Bradley und Jacobs³⁾ haben es versucht Phosphate mit Kohle allein zu reduzieren und letztere dabei in solchem Überschusse zu verwenden, daß aus dem zunächst gebildeten Phosphid, Phosphor neben Kalziumkarbid gewonnen werden sollte, so daß die Reaktion dem Schema entsprechen sollte.



oder



um neben Phosphor noch ein zweites wertvolles Produkt zu gewinnen, und zwar etwa sechsmal soviel Karbid als Phosphor Wiewohl diese Karbidsmengen,

¹⁾ Schweizer Patent 14 173 (1897).

²⁾ D R P 92 838 (1895)

³⁾ Brit. Pat. 10 290 (1898).

angesichts der kolossalen Produktion an diesem Produkt nur geringfügig bleiben könnten, würde der Prozeß eine Verbilligung bedeuten können. Das hergestellte Karbid könnte freilich kaum ohne weiteres zur Azetylenbereitung benutzt werden, weil ein nie sicher zu vermeidender Phosphorkalziumgehalt leicht zur Entwicklung von Phosphorwasserstoff führen könnte und das Gas selbstentzündlich machen würde¹⁾, man könnte das Karbid ohne durchgreifende Reinigung also nur für bestimmte andere Zwecke verwenden, bei welchen Phosphid bzw. Phosphorwasserstoff unschädlich und ungefährlich bleiben würden.

B r a d l e y²⁾ wollte das Karbid bzw. den Phosphor in einem Lichtbogen kontinuierlich herstellen und das Karbid abstechen. Die C o m p a g n i e é l e c t r i q u e d u P h o s p h o r e versuchte es nach dem oben genannten Patente J o u d r i n s bzw. H i l b e r t u. F r a n k s Blockkarbid herzustellen, den Phosphor also in diskontinuierlichem Betriebe herzustellen, sie errichtete tatsächlich dazu eine Versuchsanlage in Chatelaine bei Genf. Nach J o u d r i n³⁾ soll die Ausbeute dort 80% betragen haben, die Anlage wurde aber bald wieder außer Betrieb gesetzt. Welches die eigentlichen Gründe des Mißerfolges waren, ob die Beschaffenheit des Produktes, oder Schwierigkeiten in seiner Herstellung, ist nicht bekannt geworden.

Ein ähnlicher Prozeß ist von J. T. M o r e h e a d⁴⁾ vorgeschlagen worden.

P e a c o c k und die I n t e r n a t i o n a l A g r i c u l t u r a l C o r p o r a t i o n , New York gehen noch einen Schritt weiter⁵⁾ und schlagen vor, das Verfahren so durchzuführen, daß Phosphorit und Kohle in Gegenwart von Stickstoff erhitzt wird, um neben Phosphor, Zyanamid oder Zyanid zuliefern. Die Resultate dieser Bestrebungen sind noch nicht bekannt geworden.

Andere Vorschläge, welche darauf hinzielen Phosphor durch Reduktion von Phosphorsäure zu gewinnen, erscheinen gegenwärtig, da Phosphorsäure das teurere Produkt bildet, von vornherein als unökonomisch.

P h o s p h o r s a u r e .

Immer wachsendes Interesse nimmt hingegen die Herstellung von Phosphorsäure (bzw. von Phosphortetroxyd) durch Verbrennung des im elektrischen Ofen hergestellten Phosphors oder durch Oxydation desselben mittels Wasserdampf in Anspruch. Diese Verfahren sind besonders wichtig geworden, seitdem man so hochwertige, stickstoff- und phosphorhaltige Volldunger wie Nitrophoska herstellt.

Bis vor kurzem hielt man zwar die elektrische Herstellung für zu teuer, als daß sie Aussicht haben könnte mit dem Superphosphatprozeß in Konkurrenz zu treten. Die Ansicht der beteiligten Kreise scheint sich aber in den letzten Jahren grundlich geändert zu haben und heute schon scheinen die elektrischen Prozesse dem Superphosphatprozeß Boden abgewonnen zu haben.

Die Phosphorsäure soll nach dem D R P. 408 925 von G r i e s h e i m - E l e k t r o n durch Verbrennung des aus dem elektrischen Ofen abziehenden

¹⁾ Nach den Normen des deutschen Azetylen-Vereins darf der PH₃-Gehalt des Azetylens 0,04% nicht überschreiten.

²⁾ Brit Pat. 10290 (1898).

³⁾ Z. f. Elektrochemie III 551 (1896).

⁴⁾ U S A. Pat. 862 092 (1907) übertragen auf Willson Laboratory Co.

⁵⁾ U S A. Pat. 1129 504, 1129 514, 1129 722

CO-haltigen Phosphordampfes mittels Luft durchgeföhrt werden, dabei soll aber nur so viel Luft verwendet werden, daß bloß der Phosphordampf verbrennt, das vorhandene CO aber unverändert bleibt. Letzteres kann gewonnen und verwertet werden.

Durch die Drosselung der zugeführten Luftmenge auf ein Mindestmaß und die damit zusammenhangende Beschränkung der Menge inerten Gases soll vor allem die an und für sich schwierige Kondensation des Phosphor-pentoxyds erleichtert, die Nebelbildung verringert werden.

Liljenroth stellt Phosphorsäure (neben Wasserstoff) durch Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphor bei 550—700° bei Gegenwart von Katalysatoren her. Als Katalysatoren sollen dabei Metalle oder Oxyde der Metalle der 8 oder 6. Gruppe des periodischen Systems verwendet werden (D.R.P. 409 344). Die I.G. hat dieses wichtige Patent erworben¹⁾. Die I.G. empfehlt auch Kohle als Katalysator (D.R.P. 431 504)²⁾.

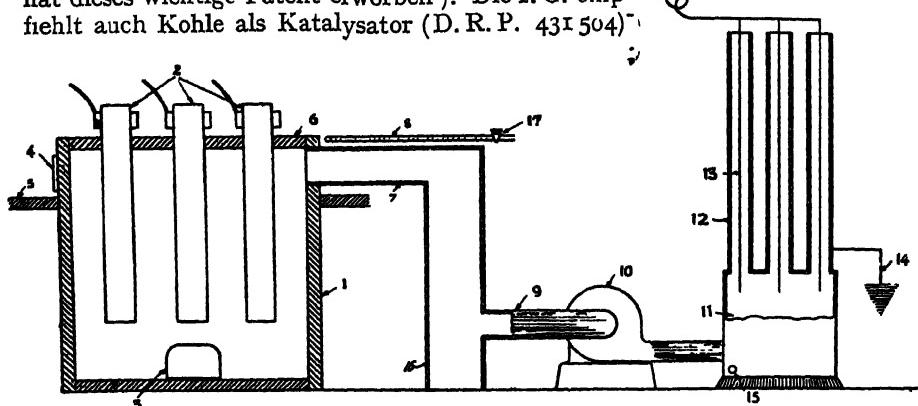


Abb. 102

Dem Vernehmen nach soll die I.G. planen, nicht weniger als 70 Tonnen Phosphor täglich in Piesteritz herzustellen, ihn in Tankwagen unter Wasser nach Wolfen (A g f a) (der Leun) zu senden und dort in Phosphorsäure zur Herstellung von Dungemitteln (Nitrophoska) überzuführen.

Im Gegensatz hierzu will Carothers²⁾ Phosphorsäure unmittelbar aus dem elektrischen Ofen gewinnen, er verwendet dazu irgendeine Standard-Ofentyp, deren Elektroden 2 (Abb. 102) etwa von oben eingeführt werden, das mit Abstichloch 3, Einfüllöffnung 4, Gasabzug 6 und 7 versehen ist und durch einen Kuhlwasserregen 8 vor zu starker Erhitzung bewahrt wird.

Als Beschickungsmaterial dient eine Mischung von
500 lbs zerstoßenes Phosphaterz mit ca 14% P,
200 „ Gußeisenspanne (borings),
135 „ Sand,
95 „ Koks

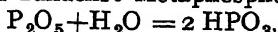
Um den Ofen in Gang zu bringen wird zuerst etwas (weniger wie 1000 lbs)

¹⁾ Das Liljenroth-Verfahren wurde zuerst in Amerika von der Phosphorus-Hydrogen-Corporation in Niagara-Falls erprobt und ausgeführt, dem Vernehmen nach, sollen auch die Muscle Shoals Werke seine Einführung planen.

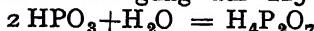
²⁾ U.S.A. Pat. 1410 550 übertragen auf die Federal Phosphor Co.

kohlereicheres Gemisch zwischen und um die Elektroden eingeführt, den Stromdurchgang bei Beginn zu erleichtern, dann wird die Strombelastung sukzessive erhöht Sobald der Ofen 1000 Kilowatt aufnimmt, ist die Schlackenbildung genugend vorgeschritten, um die Stromleitung zwischen den Elektroden zu übernehmen. Nun wird weiter Material eingetragen bis etwa zur Höhe von 5 und die Belastung wird nach und nach auf ca. 2000 KW gesteigert. Von da ab läuft der Prozeß gleichmäßig und kontinuierlich weiter, die Schlagke reicht vom Boden bis zum unteren Ende der Elektroden, Phosphoreisen wird zeitweise bei 3 entfernt und nachträglich von der anhaftenden Schlacke getrennt. Durch die Klappe 4 wird Luft während des Prozesses über die Schmelze mittels eines Ventilators 10 eingesogen und führt den Phosphor in Phosphorpentoxyd über, dieses gelangt mit dem Gasrest durch den Exhaustor zur elektrostatischen Entstauber-Fällvorrichtung 11 mit Steinzeugrohren 12, in welche isolierte Elektrodenrohre 13 mit Drahten 14 reichen. Die Phosphorsäure wird durch den Ausfluß 15 weggeführt

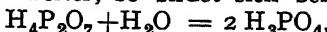
Bei 350° bildet sich zunächst Metaphosphorsäure



bei weiterer Temperaturniedrigung auf 210° Pyrophosphorsäure



Fällt die Temperatur weiter, so bildet sich bei 210° Orthophosphorsäure:



welche bei noch tieferer Abkühlung Wasser aufnimmt

Das Verfahren Carothers, welches von der Federal Phosphorus Co. ausgeübt wird, hat zu Anfang keinen großen Erfolg gehabt, was wohl auf die Art der Luftzuführung und auf die Schwierigkeit der Kon densation der entstehenden Dampfe zurückzuführen war Letztere Schwierigkeit ist recht bedeutend, sie hat allen derartigen Bestrebungen große Hindernisse in den Weg gestellt und bei der Ausbildung der Verfahren viel zu schaffen gemacht. Erst durch die Anwendung von Cottrell-Apparaten scheint sie praktisch überwunden worden zu sein

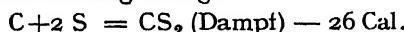
Im Gegensatz hierzu will Lang, Bitterfeld die so schwer zu verdichten den Phosphorpentoxydnebel nicht in Cottrell-Anlagen niederschlagen, sondern in heißer Phosphorsäurelösung vollständig lösen Er läßt dazu die Phosphorflamme in einem mit Fullsteinen ausgesetzten Turm brennen, welche von oben her mit ca 50 prozent oder noch konzentrierterer Phosphorsäurelösung berieselt werden Durch entsprechende Einstellung des Saure durchlaufes kann die Absorption so geregelt werden, daß man unten aus dem Turme 80—90 prozent. Phosphorsäure abziehen kann, ohne daß Phosphorpentoxydnebel entweichen.

Bei den neueren Verfahren hängt der wirtschaftliche Erfolg, wie man hört, aber nicht mehr bloß von der glatten Gewinnung des Phosphors oder der Phosphorsäure und der guten Kondensation der Nebel allein ab, sondern auch von den Nebenprodukten, welche man gewinnt (Wasserstoff, Kohlensäure) ganz besonders aber von der Verwertbarkeit der erhaltenen Schlacken im Ofen. Eine Reihe von Patenten handelt demgemäß von der Gewinnung von Schlacken, welche für Zemente verwendbar sind, andere beschreiben die Herstellung von Phosphiden (z. B. D. R. P. 359 301 Griesheim-Elektrons, 446 399 der I. G. usf.).

Kapitel IV.

Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff wird bekanntlich durch Wechselwirkung von Schwefeldampfen mit glühender Kohle, am besten Holzkohle (bevorzugt wird Buchenholzkohle), Koks usw. bereitet. Die günstigste Bildungstemperatur liegt in dem Temperatur-Intervall von 800—900 Grad, also bei Kirschrotglut. Darüber und darunter ist die Ausbeute kleiner. Wenn auch die Bildung unter geringer Warmebindung erfolgt:



scheinen die Voraussetzungen dafür, daß die Herstellung auf elektrothermischem Wege besondere Vorteile bieten sollte, nicht ohne weiteres gegeben zu sein. F. R. Taylor hat aber durch die Tat bewiesen, daß dies doch der Fall ist, und obgleich sein elektrothermischer Prozeß eine Spezialität auf dem Gebiete der Anwendung elektrischer Energie geblieben ist und nur in einer einzigen Anlage verwendet wird, arbeitet diese doch seit nunmehr zwei Dezennien so gut, daß sie ein sprechendes Beispiel dafür gibt, daß die Anwendung elektrischer Heizung nicht ausnahmslos bloß auf jene Prozesse mit Vorteil anzuwenden ist, welche sich bei hoher Temperatur abspielen, sondern auch bei der Herstellung chemischer Produkte, welche bei maßigen Temperaturen vor sich geht, in gewissen Fällen einen Fortschritt bedeuten kann.

Allerdings verfügt Taylor über ganz besonders billige Wasserkraft (etwa 7,50 \$ pro Kilowatt-Jahr), da aber nur 1,5 HP-Stunden für die Erzeugung von 1 kg Schwefelkohlenstoff verbraucht werden und sich dieser Kraftverbrauch noch herabsetzen ließe, könnte die Fabrikation auch bei höheren Kraftpreisen eine rationelle sein, denn sie ist ungleich bequemer und glatter, als die in Europa noch allgemein gebüte ältere Herstellungsart in Chamotte-Retorten mit Eisenhelmen. Wenn man diese, früher recht kleinen Retorten auch gegenwärtig in so großen Dimensionen herstellen und verwenden kann, daß sie eine Leistung von 500 kg Schwefelkohlenstoff in 24 Stunden pro Ofen erreichen, so sind diese Einheiten doch noch immer klein gegen die elektrisch erhitzen. Während letztere Betriebsperioden von eineinhalb Jahren und mehr durchhalten, ohne bei einer dann erfolgenden Unterbrechung viel mehr als eine Reinigung zu erfordern, unterliegt das Retortenmaterial einer raschen Abnutzung. Die Retorten aber zu reparieren, oder durch frische zu ersetzen, muß das umgebende Mauerwerk jedesmal eingerissen, dann wieder aufgebaut werden, was viele Umstände macht und zeitraubend ist.

Wie in anderen Fällen weist eben auch hier die Vereinigung der bisher in einer Summe von kleinen Einheiten ausgeführten Reaktion in einer großen Einheit Vorteile auf, besonders wenn diese eine große Einheit noch dazu bei-

innerer Erhitzung wesentlich dauerhafter ist. Sie beansprucht kaum mehr Wartung wie eine kleinere Einheit und läßt sich rationeller betreiben.

So kommt es, daß sich die elektrische Heizung auch in diesem Falle als fruchtbar erwiesen hat, in welchem die Reaktionstemperatur relativ niedrig bleibt, und wenn dies auch großenteils auf die geschickte Anpassung der Ofenkonstruktion an die speziellen Erfordernisse zurückzuführen ist, welche Taylor in eigenartiger Weise zu realisieren verstand, so spricht dieser Erfolg doch für die Möglichkeit, einer Ausbreitung der Elektrothermie auf eine ganze Reihe anderer Prozesse, welche bei äußerer Erhitzung nur in einer Summe kleiner Einheiten durchgeführt werden können und welche in einer, vielleicht nicht zu fernen Zukunft möglicherweise auf elektrothermischem Wege einheitlicher und rationeller durchgeführt werden könnten. Allerdings kamen hierfür in erster Linie wohl nur Produkte in Frage, welche in sehr großen Mengen hergestellt und in großen Posten und nicht in verzweigter Teilung abgesetzt werden, weil die Transportfrage die Zentralisierung der Produktion bei Produkten, die an vielen weit voneinander abliegenden Orten in kleineren Mengen gebraucht werden, meist unökonomisch erscheinen läßt, — ein Umstand, der gerade bei der Schwefelkohlenstoff-Herstellung vielleicht mit dazu beigetragen hat, daß die Bereitung in großen elektrischen Öfen vereinzelt geblieben ist, so günstig sie auch in der Anlage des Erfinders in Penn Yan im Staate New York arbeitet.

1. Ofenkonstruktion.

Schon die erste Konstruktion, welche Taylor ersann, arbeitete so zufriedenstellend, daß er seinen Ofen in der Folge nur mehr wenig veränderte, wenn auch eine Reihe von Patenten¹⁾ die einzelnen Etappen erkennen läßt, welche er durchlaufen hat.

Der Ofen bietet das Bild eines großen Schachtofens, welcher sich nach unten absatzweise verbreitert, und dem von Absatz zu Absatz in eigenartiger Weise einige konzentrisch angeordnete Kammern angefügt werden, welche zur Aufnahme, zum Nachfüllen und zum Weiterbetordern der einzelnen Materiale dienen.

Der erste Ofen, Abb. 103, erhielt seine Stromzuführung durch vier Elektrodenblöcke *i*, *k*, *l*, *m*, welche in Kreuzform durch den runden Unterteil des Ofens horizontal eingeführt waren.

Bei einer späteren Ofentform, Abb. 104, ist Taylor von der Verwendung starrer Stromtrager im Ofen abgegangen, er benutzt das Kohlenklein nicht bloß als Heizwiderstand, sondern auch als Träger der Stromzuführung.

Im übrigen sind die Unterschiede beider Konstruktionen so gering, daß beide einheitlich besprochen werden können.

Der Ofen ist 12,5 m hoch, sein Unterbau, welcher den eigentlichen Heizraum bildet, ragt mit einem Durchmesser von rund 5 m etwa 3,5 m hoch über den Boden auf, an ihn schließt sich nach oben ein schlankerer Mittelteil von

¹⁾ U. S. A. Pat. 688 364, 702 117, 706 128, 805 501, 805 502, 871 971, D. R. P. 150 826, 150 980, 162 629, 172 167, Brit. Pat. 25 182 (1901), 16 556 (1902).

2,5 m Durchmesser und nahezu 5 m Höhe, welcher in einen verjüngten Ober-
teil übergeht, der sich noch nahezu 4 m hoch nach oben fortsetzt.

Aus feuerfesten Steinen aufgeföhrt, ist dieser Bau überall von einem
starken Eisenmantel umgeben. Arbeitsbühnen sind im Ofenraum in vier
verschiedenen Niveaus um ihn angeordnet. Zu ebener Erde an der Ofenbasis
dient die Arbeitsstätte zur Regulierung, der abwechselnd mit je einem Pol der

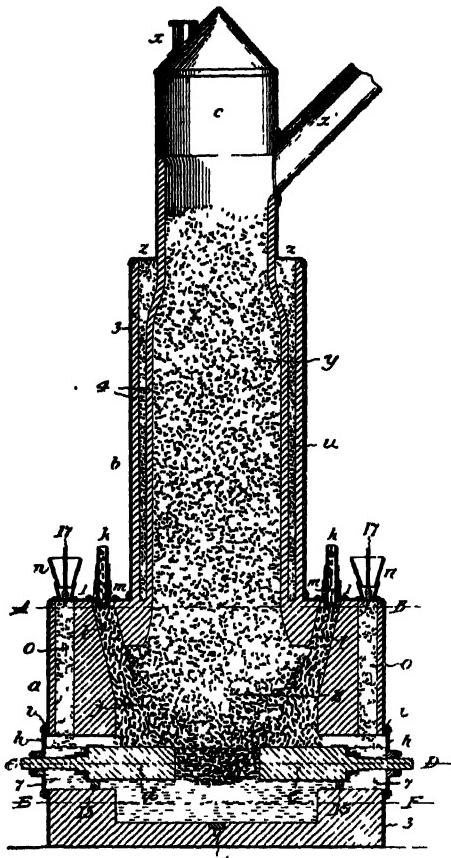


Abb 103 a

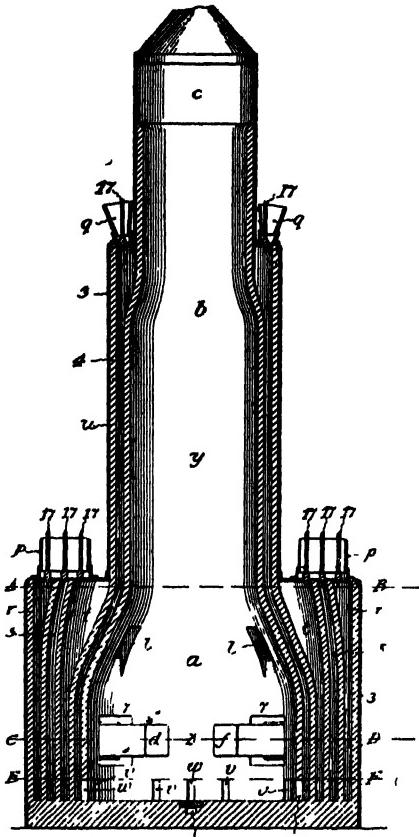


Abb 103 b

Stromquelle verbundenen 4 Elektroden, welche durch Stopfbuchsen mit Asbest- und Glimmer-Isolation eingeföhrt sind, ferner ist ein Mannloch vor-
gesehen, durch welches man in längeren Zeitintervallen die Schwefelrück-
stände ausraumen kann

Auf der Höhe des ersten Absatzes, also etwa 3,5 m darüber, dient eine
Bühne dazu, in die Fulltrichter mit Ventilverschluß 17, welche rings um den
Ofen verteilt sind, Kohle und Schwefel eintragen zu können. Auf der Höhe
des zweiten Absatzes dient eine ähnliche Bühne zur Wartung der dort neuer-

dings angeordneten, ebenfalls wieder mit Ringkanalen in Verbindung stehenden Fulltrichter q für Schwefel, und ganz oben wird Holzkohle durch x eingebracht, welche in den schachtformigen Mittelraum des Ofens y gelangt und diesen zum größten Teil ausfüllt.

Die Leitung findet (ob man nun starre Elektrodenblöcke mit verwendet oder nicht) im eingeleiteten Betrieb durch die Schlacke und durch Bruchstücke von Bogenlichtkohlen statt, welch letztere, bei n (Abb. 103 a) aufgegeben werden, durch isolierte Leitungen und Kanale n (Abb. 103 b) unten in die Mitte des Ofens gelangen und (zwischen den Elektroden) dort als Heizwiderstand wirken. Die von diesem Heizherd ausgestrahlte Wärme überträgt sich auf die darüber liegenden Kohleschichten und schmilzt den bei q und x eingebrachten Schwefel, welcher also in schon geschmolzenem Zustande in den Unterteil des Ofens gelangt.

Im Elektrodenofen sind, um die Elektrodeneinführungen zu kühlen und um Überhitzungen derselben vorzubeugen, noch besondere Kanale v vorgesehen, um geschmolzenen Schwefel an die Elektrodenenden gelangen zu lassen. Dadurch wird auch dafür gesorgt, daß stets genug flüssiger Schwefel in der Arbeitszone vorhanden sei.

Wenn auch die Bogenlichtkohle die höchste Erhitzung erfährt, reagiert sie selbst doch nur langsam mit dem geschmolzenen Schwefel, sie verdampft aber denselben zum Teil und veranlaßt ihn, die darüberliegenden, zur Rotglut erhitzten Schichten von Holzkohle zu durchdringen, mit welchen er schnell und glatt in Reaktion tritt. Die dabei gebildeten, heißen Schwefelkohlenstoffdämpfe streichen beim Emporsteigen an den Holzkohlestücken entlang, welche den ganzen Ofenschacht ausfüllen, heizen dieselben vor, indem sie ihnen ihren Wärmeinhalt zum großen Teile abgeben, verlassen den Ofen durch das Abzugsrohr x' und werden von dort durch ein System von Luft- und Wasserkühlern geführt.

Die Praxis des Betriebes, welcher beim ersten Anblick schwierig und kompliziert erscheinen mag, hat ergeben, daß die Aufrechterhaltung stabiler Arbeitsbedingungen sehr leicht ist, insbesondere hat man die Erfahrung gemacht, daß die Stromregulierung der Hauptsache nach, von selbst erfolgt. Steigt nämlich in einer Phase des Betriebes die Temperatur im Heizherde etwas höher, so bringt sie bald mehr Schwefel wie sonst zum Schmelzen. Derselbe fließt ziemlich schnell abwärts, verringert die Stromleitung im Heizherd und wirkt also kuhrend. Umgekehrt steigt, bei zu geringer Schwefelzufuhr die Temperatur im Heizherd und veranlaßt dadurch vermehrte Schwefelschmelzung, welche die Temperatur wieder auf ihr normales Niveau senkt. Dieser selbsttätigen Regulierung ist es wohl zuzuschreiben, daß Taylor bei seiner jüngeren Konstruktion von der Verwendung fester Elektroden, deren Haltbarkeit übrigens eine lange war, überhaupt Abstand nahm. Um die Heizzone dabei nicht in unbeabsichtigter Weise über größere Teile des Ofens auszudehnen, muß man nur dafür sorgen, daß die Leitung von den Kontakten bis zum Heizherde eine dauernd gute bleibt, was bei Verwendung fester Elektroden an und für sich der Fall ist, bei Fortlassen der Elektroden aber durch Anordnung leitender, innen mit Kohle ausgekleideter, nach außen hin isolierte Metall-Kanale (4), welche die zusammengestampften Stücke von Bogenlichtkohle bis zum Heizherd führen, gewährleistet wurde. Man

ersetzte also die Elektroden eigentlich durch feststehende Leitungen, welche keinem Aufbruch unterworfen sind.

Der Ofen erfordert überraschend wenig Wartung, 3 Mann bei Tag, 2 Mann bei Nacht führen den ganzen Betrieb, bei welchem durchschnittlich 4 Tonnen Schwefelkohlenstoff in 24 Stunden gewonnen werden. Bei voller Belastung konnte der Ofen 10—12 Tonnen im Tage liefern und die erzielte Energieausbeute wäre eine noch günstigere, Kraftmangel verhindert es aber, ihn völlig auszunutzen, und so gewinnt man aus ihm 3 Tonnen bei niederm, etwa 5 Tonnen bei hohem Wasserstand in 24 Stunden mit 200—300 HP. Die Betriebsspannung beträgt etwa 60 Volt bei ca. 3500—4000 Ampère.

Man konnte vielleicht darüber staunen, daß man es überhaupt gewagt hat, einen so großen Ofen in Betrieb zu setzen, ehe man den Prozeß nicht vorher in Öfen kleinerer Dimensionen unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln erprobt hatte, denn eine, etwa bei Inbetriebsetzung erfolgende Explosion — (und an die Möglichkeit einer solchen wäre zu denken, wenn Schwefelkohlenstoff noch mit Luft gemischt der Erhitzung ausgesetzt wurde) — hätte katastrophal werden können. T a y l o r hat eine solche nicht befürchtet, weil bei der Inbetriebsetzung zunächst CO_2 gebildet wurde und der Schwefeldampf gleich in eine Atmosphäre gelangte, welche nur wenig Sauerstoff

in einer überwiegenden Menge indifferenter Gase enthielt. Untersuchungen von E i t n e r¹⁾ haben aber dargetan, daß ein Ersatz von nur 12% des Sauerstoffes der Luft durch Kohlensäure dazu hinreicht, das explosivste der von ihm untersuchten Gase, bzw. Gasgemische nicht explosiv zu machen.

Während des Betriebes konnte eine Explosions-Gefahr nur dann eintreten, wenn große Luftmengen in den Schacht, etwa durch Risse, welche sich in den Wänden der Öfen bilden sollten, einstromen. Solche Risse müssen aber bei halbwegs sorgfältiger Bedienung von außen bemerkt werden, noch ehe sie gefährlichen Umlang angenommen haben und gerade beim T a y l o r - Ofen, dessen Wandungen man trotz ihrer Höhe, dank der auf 4 Niveaus verteilten Arbeitsbühnen jederzeit in ihrem ganzen Umlang untersuchen kann, sind Schaden, welche auftreten sollten, schwer zu übersehen. Tat-

sachlich ist noch niemals, weder während des Betriebes noch beim Inbetriebsetzen von Ofen, welche nach längeren Zeiträumen zur Reinigung oder Reparatur eine Zeitlang stillgelegt worden waren, irgend eine beunruhigende Erscheinung aufgetreten. Die Haltbarkeit des Ofens soll übrigens eine sehr hohe sein, er wurde zeitweise bis 17 Monate hindurch ununterbrochen in Betrieb ge-

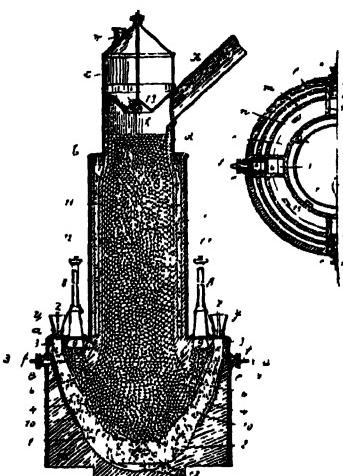


Abb 104

¹⁾ Habilitationsschrift München 1902 bei Oldenbourg.

halten. Die Reinigung von den Schlacken kann ohne Unterbrechung erfolgen. Bei dem Ofen neuerer Konstruktion, läßt man sie durch 17 (Abb. 104) unten seitlich abfließen.

Der Betrieb des neuen Ofentypus ist noch etwas einfacher, auch die Konstruktion ist übersichtlicher, die Isolierung der Stromzuführungsrohre, welche die, innen mit Kohle ausgelegten Metallrohre nach außen umkleidet, dient den eingeführten Materialien als Gleitfläche, der Ofen hat eine geringere Anzahl von Unterteilungen, die Regulierung erfolgt selbsttätig wie oben seitlich beschrieben.

Auch die Atmosphäre bleibt im Ofenraum eine gute, schädliche Gase oder große Hitze sind darin nie aufgetreten, auch aus dem Schacht entwickeln sich keine schwefeligen Gase od. dgl. in solchen Mengen, daß über Flurschaden, die sie etwa hervorgerufen hatten, jemals Klage geführt worden wäre.

Obgleich die elektrische Herstellung von Schwefelkohlenstoff vereinzelt geblieben ist, beweist das Brit. Pat. 174 040 (ex 1922) der Chemischen Fabrik Griesheim-Elektron, daß auch anderweitig zumindest Interesse für diese Fabrikationsweise vorhanden ist.

Der Ofen, welcher in dieser Patentschrift empfohlen wird, ist gleichfalls ein aus feuerfesten Ziegeln aufgebauter Schachtöfen, doch sind die Elektroden in demselben übereinander, die eine, nahe dem Boden, die andere etwa in mittlerer Höhe des Schachtes angeordnet (Abb. 105.) Die Boden-Elektrode *B* ist fest, die obere vertikal eingeführte Elektrode *F* ruht frei auf der Kohle-Beschickung auf und wird von Kohlestücken umgeben, welche man durch die Füllöffnung *G* einträgt. Die Rollen *J₁*, *J₂*, *J₃* dienen zur Führung eines Kabels, mit Hilfe dessen man die Elektrode *F* heben und senken kann.

Im Gegensatz zu Taylor wird der Schwefel außerhalb des Ofens geschmolzen und bei *D* in den Ofen eingeführt. In einer tiefer gelegenen Zone ist der Ofenschacht verjüngt oder eingeschnürt, um dort die Reaktion zwischen Kohle und Schwefel herbeizuführen, denn die Bildungsgeschwin-

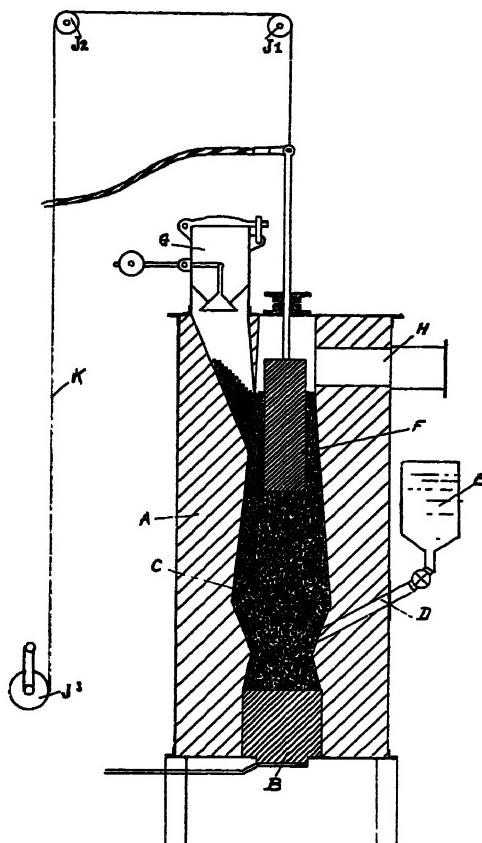


Abb. 105.

digkeit steigt rasch mit einer Temperatursteigerung an. Das Produkt entweicht bei *H* und warmt auf dem Wege dahin, wie bei Taylor, die Beschickungskohle an.

Die Holzkohle, welche man verwendet, wird vorher bei 600 Grad kalziniert und leitet dann in heißem Zustande gut genug, um einen Betrieb mit ökonomischer Spannung zu gestatten, im kalten Zustand ist ihre Leitfähigkeit für die Inbetriebsetzung hinreichend.

Im Aufbau einfacher, wie der Taylor - Ofen durfte die vorliegende Konstruktion mehr Bedienung erfordern und im Betriebe schwieriger zu regeln und zu warten sein. Ob er tatsächlich in Verwendung genommen wurde, ist mir nicht bekannt worden.

Nach einem weiteren Patent der I G (I. R. P. 439 694) wird die Bodenelektrode als Sumpf ausgebildet in dem sich die

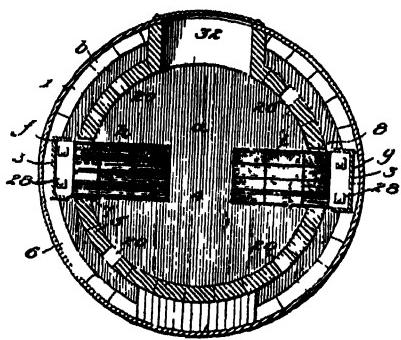


Abb 106

Schlacke ansammelt, nach dem Schweiz Pat 116810 der I G soll die Beschickungskohle in einem elektrischen Ofen, der über dem Hauptofen angeordnet werden soll entgast und unter Luftabschluß glühend in den Schacht des Hauptofens eingeführt, wobei das Austreten von Schwefelkohlenstoff durch den Vorofen verhindert werden muß.

Neuerdings will die Studiengesellschaft für Wirtschaft und Industrie Schwefelkohlenstoff in einem elektrischen Ofen mit zwei Erhitzungs-

zonen herstellen. In der unteren soll Schwefel verdampft, in der oberen Holzkohlen oder Kokskies auf 800—900° gehalten werden¹⁾.

Einen Ofen, welcher besonders für die Ausführung in kleinen Dimensionen geeignet sein soll, aber nicht zur Ausführung gelangt zu sein scheint, hat Taylor im U. S. A. Pat. 871 971 beschrieben (1907), Abb 106.

Er besteht aus einem gemauerten Schacht zylindrischer Form a , welcher von einem eisernen Mantel $1, 2, 3$ in einem Abstand umgeben wird. In den ringförmigen Zwischenraum, zwischen Mantel und Schacht wird Schwefel durch verschließbare Öffnungen eingetragen. In geschmolzener Form tritt er durch die Öffnungen $19, 20$ nach innen. Die Zuleitungen zu den Elektroden h, i sind hohl und werden mit Koksklein oder Stücken von Bogenlichtkohle beschickt. Durch den Mitteltrichter a' wird Holzkohle, durch die kleineren Trichter b' wird Schwefel dem Ofen aufgegeben.

Einen elektrischen Ofen für die Schwefelkohlenstoff-Erzeugung mit Widerstandserhitzung beschreibt H. Schulz in den D.R.P. 407 656 und 438 037.

2. Materialverbrauch, Reinigung und Verwendung des Produkts.

Als Rohmaterial verwendete Taylor anfangs sizilianischen Sekundär-Schwefel, später Schwefel aus Louisiana²⁾ und rechnete nach Haber³⁾ auf 1 Tonne Schwefelkohlenstoff einen Verbrauch von 1 Tonne Schwefel, also mit einer Materialausbeute von rund 85%, ferner mit einem Aufbrauch an Holzkohlen von rund 24% vom Gewicht des erzeugten Produktes — (der theoretische C-Verbrauch betrugte rund 16%).

Der Energieverbrauch ist nach Taylors Mitteilungen ziemlich gering, es lassen sich rund 5,5 Tonnen Schwefelkohlenstoff pro HP.-Jahr erzeugen, das entspricht also einem ungefahrenen Kraftverbrauch von 1,5 HP.-Stunden pro 1 kg Schwefelkohlenstoff, welche beim billigen Preise der Wasserkraft in Penn Yan nicht einmal 1 Cent an Kraftspesen für ein Produkt ausmachen, dessen niedrigster Handelswert in den letzten 15 Jahren (die Preise schwanken innerhalb ungewöhnlich weiter Grenzen) 15 Cents betragen hat, während die höchsten Verkaufswerte ein Vielfaches davon erreichten. Die Kraftkosten sind bei so guter Kraftausnutzung also nicht allein ausschlaggebend für die Rentabilität. Sie durften auch bei teurerer Kraft nicht viel höhere sein, als die Spesen für den Brennstoff beim alten Verfahren, bei welchem man mit weit geringerer Wärmeausnutzung zu rechnen hat. Daß die Wärmeausnutzung beim Taylor-Ofen tatsächlich eine gute, die Warmeverluste durch Strahlung und Leitung nur geringe sind, erhellt schon daraus, daß der Ofen von außen nur handwarm wird.

Der rohe Schwefelkohlenstoff enthält noch freien Schwefel, ferner Schwefelwasserstoff und kleine Anteile schwefelhaltiger organischer Verbindungen. Zu seiner Reinigung wascht man ihn mit Kalkwasser (zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs) und destilliert ihn ein- oder mehrmals,

¹⁾ D.R.P. 440873

²⁾ 1904 importierte Amerika noch 100 000 t Schwefel, 1905 nur mehr 70 000 t, im selben Jahre exportierte es schon Schwefel und bot ihn in Marseille mit 65 Lire (gegen 100 Lire für sizilianischen) an. Seit 1917 wird kaum mehr Schwefel nach Amerika importiert. Die amerikanische Produktion an Schwefel repräsentiert 1905 nur 23%, 1917 schon 77% der Weltproduktion

³⁾ Z. f. Elektrochem IX 399 (1903).

(eventuell über reines Pflanzenfett, welches ubelriechende organische Verunreinigungen aufnimmt).

Chemisch reinen Schwefelkohlenstoff erhält man durch Destillation über Quecksilber und Trocknung mittels Chlorkalzium.

Die ausgedehnteste Verwendung durfte der Schwefelkohlenstoff gegenwärtig bei der Herstellung von Viskose (durch Lösen von Alkalizellulose in Schwefelkohlenstoff) finden, die größtenteils zu Viskoseseide verarbeitet wird, seitdem dieses Kunstseideverfahren sich als den andern in mancher Hinsicht überlegen erwiesen hat. Auch andere chemische Produkte werden aus Schwefelkohlenstoff erzeugt, von denen Diphenylthicharnstoff, Ammonrhodanat und Kaliumxanthogenat genannt seien.

Ein weiteres Anwendungsgebiet findet Schwefelkohlenstoff als Extraktionsmittel für Schwefel (von dem es etwa das gleiche Gewichtlost), ätherische Öle, Harze, Fette, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Kampher, Jod, Phosphor usw. Es dient oft zur Entfettung (Olivenöl wird in manchen Gegenden Italiens damit gewonnen¹⁾), und vielfach in der Gummi-Industrie. Je nach der Art der Verwendung werden höhere oder geringere Ansprüche an seinen Reinheitsgrad, dem Grade, bis zu welchem ihm der unangenehme Geruch entzogen sein muß (der am vollständigsten durch umständliche Behandlung mit gewissen Metallsalzen beseitigt wird) usw., gestellt.

Eine wichtige Anwendung findet es als Desinfizient und zur Schadlingsbekämpfung, vor allem zur Bekämpfung der Reblaus und sonstigen Ungeziefers.

Die Preise für Schwefelkohlenstoff haben in den letzten 50 Jahren oft auf und ab geschwankt, 100 kg kosteten:

1889	25	Mk (in Marseille 40 fcs)
1897	27	"
1900	60	"
1917	220	"
1921	160	"

Je nach dem Reinheitsgrade unterscheidet man Schwefelkohlenstoff, „technisch“, „gereinigt“ (frei von ubelriechenden Bestandteilen) und „reinst“ (purissimum pro analysi). Die Preise der ersten zwei Sorten differieren voneinander nur um etwa 10—15%, die letzte Sorte ist wesentlich (50—100%) teurer.

¹⁾ In Mittel- und Sud-Italien durften 2500—3000 t jährlich verbraucht werden. Die Snia Viscosa (Kunstseidenfabrik) in Turin hat eine Schwefelkohlenstoffanlage für eine Tagesproduktion von 5—6 t, eine andre Mailänder Gesellschaft eine ähnliche für 10 t im Tag errichtet (Chem Ind 1925 S 391). Der Umfang der Produktion Deutschlands ist nicht bekannt. Die Schweiz fuhrte 1925 1500 t, Frankreich 1926 832 t ein und 999 t aus. Rußland, das über eine kleine Fabrik verfügt, fuhrte 1925 über 1000 t ein.

Kapitel V.

Kalziumkarbid.

Das Kalziumkarbid ist eines der wichtigsten, vielleicht das wichtigste der elektrothermisch hergestellten Produkte, und da es auch das erste ist, welches man in sehr großen Mengen auf diesem Wege erzeugte, ist die Entwicklung der elektrischen Öfen, insbesondere der Lichtbogenöfen mit kombinierter Lichtbogen- und Widerstandsheizung eng verknüpft mit der Entwicklung der Kalzium-Karbidindustrie. Letztere hat empfindliche Schwankungen mitgemacht. Nach einem hoffnungsvollen Beginn, anfangs der Neunzigerjahre und einem fast beispiellos raschen Aufschwung ging sie um 1900 einer Krise entgegen, welche sie erst nach vielfachen Anstrengungen überwand. Durch den Krieg gelangte sie in eine neue Phase, aus welcher sie erst nach und nach wieder in ruhiges Fahrwasser zurückfindet. Die Karbidfabrikation ist seit der Erzeugung des Kalziumzyanamids eben ein Faktor geworden, welcher in der Versorgung der Welt an gebundenem Stickstoff eine große Rolle spielt, welcher sich aber demgemäß auch je nach dem Stande der Dinge und den Marktverhältnissen anderer Stickstoffprodukte der jeweiligen Situation einfugen und anpassen muß, ein Anspruch dafür, diese Fabrikation immer mehr auszubilden, zu verbessern und ökonomischer zu gestalten.

A.

1. Bildungsweise.

Zwar haben Davy¹⁾ und Wöhler²⁾, ersterer bei der Kalziumherstellung, letzterer bei der Einwirkung von Kohle auf Zinkkalziumlegierung unreine Produkte erhalten, welche Wasser unter Azetylenentwicklung zerstzten, und die also Kalziumkarbid enthalten haben durften, auch Winkler³⁾ erhielt durch Reduktion von CaCO_3 mittels Magnesium verunreinigtes Kalziumkarbid. Borchers⁴⁾ aber durfte der erste gewesen sein, welcher Kalziumkarbid in ziemlich reiner kristallinischer Form durch Reduktion von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten hat. Er erkannte aber die Bedeutung seiner Entdeckung noch nicht, beachtete das erhaltene Produkt weiter nicht und so gebührt Moissan⁵⁾ neben Willson das Verdienst, zuerst seine Bildung beschrieben und eingehend untersucht zu haben. Unabhängig von Borchers und kurz nach ihm erhielt er es in seinem

¹⁾ Lieb. Ann. XXIII, 144 (1836).

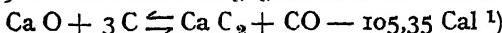
²⁾ Ann. d. Chem. und Pharm. CXXV, 120 (1863).

³⁾ Ber. XXIII, 120 (1890).

⁴⁾ Z. f. Elektrochemie 1902, 349 Elektrometallurgie, 2. Aufl., 84.

⁵⁾ Compt. rend. CXVII 679, CXVIII, 501 (1894).

elektrischen Ofen durch Erhitzen von Kalk mit Kohle unter Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt, seinen ersten Bericht erstattete er daruber im Dezember 1892. Die Umsetzung geht nach der Gleichung:



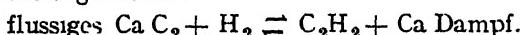
vor sich. Er beobachtete dann weiter²⁾, daß Kalziumkarbid auch durch Auflosung von Kohle in geschmolzenem Kalziumoxyd entsteht, und daß Kalziumkarbid überschüssiges Kalziumoxyd zu Kalziummetall reduzieren kann:



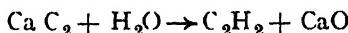
Die Darstellung von reinem Kalziumkarbid gelingt nach Moissan aus Kalziumhydrat, oder Kalziumnitrid mit Kohlenstoff. Nach Ruff³⁾ auch durch Erhitzen von Kalziummetall mit Kohlenstoff im zugeschweißten oder auch im offenen Eisentiegel im Argonstrom. Eine kalziumreichere Verbindung mit Kohlenstoff konnte nicht hergestellt werden

In reinem Zustand stellt Kalziumkarbid eine farblose, durchsichtige kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,22 bei 18 Grad vor. Es ist in keinem bekannten Losungsmittel unzersetzt loslich.

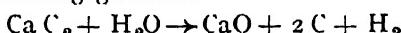
Es reagiert lebhaft mit allen Gasen (außer mit den Edelgasen), besonders bei erhöhter Temperatur. Mit Wasserstoff tritt es bei 2200 Grad unter Bildung von Azetylen und Kalziumdampf in lebhafte Wechselwirkung unter Einstellung eines Gleichgewichtes



Mit Wasser bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur sturmisch Azetylen:



über 250 Grad entsteht hingegen nach



Kohlenstoff in sehr fein verteilt Zustande neben Wasserstoff

Bülliet hat⁴⁾ nachgewiesen, daß Azetylen in waßriger Lösung die Eigenschaften einer, freilich außerordentlich schwachen Säure besitzt. Das CaC_2 ist demgemäß als Ca-Salz des Azetylens aufzufassen (welches auch mit andern Metallen Ag, Cu, usw. Salze bildet)

Kohlenoxyd liefert bei 1700 Grad mit Kalziumkarbid, Kalziumoxyd und Kohlenstoff (letzteren gleichfalls in fein verteilt, teilweise graphitischem Zustand).



Von 1100 Grad ab absorbiertes die letzten Spuren von Stickstoff unter Bildung von Cyanamid. Letzterer beginnt schon oberhalb 1200° langsam, von 1300° ab schneller zu zerfallen und gleichzeitig unzersetzt zu verdampfen.

¹⁾ Compt. rend. CXX, 682 (1895)

²⁾ Compt. rend. CXXVI, 302, CXXVII, 917, XXXI U, 136. Bull. soc. chimique

(3) XXI, 921.

³⁾ Z. f. Elektrochemie XXIV, 363.

⁴⁾ Wr. Akad. Ber. CXI (1902).

Der Dissoziationsdruck des Kalziumkarbids beträgt

bei $1825^{\circ} \pm 50^{\circ}$ 1 mm

„ $2500^{\circ} \pm 50^{\circ}$ 1 Atmosphäre

Der bei 2500 Grad und Atmospharendruck gebildete Dampf enthält neben Kalzium maximal $4,5\%$ Karbid. Nach dem Verdampfen des Karbids bleibt Kohlenstoff als Graphit zurück.

Kalziumkarbid ist ein starkes Reduktionsmittel, welches die meisten Metalloxyde, gegebenenfalls unter Bildung von Kalziumlegierungen zu reduzieren vermag, so die Oxyde von Pb, Sn, Zn, Fe, Mn, Ni, Co, Cr, Mo, Wo usw. Bei der Reduktion entsteht ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Mössan¹⁾ hat Metalle, welche sich nicht mit Kohlenstoff verbinden, wie Pb, Sn, Bi aus ihren Oxyden durch schmelzendes Kalziumkarbid in Freiheit gesetzt. Metalle, die sich mit Kohlenstoff verbinden, wie Al, Mo, Wo, Ti, Si lieferten dabei ihre Carbide.

Mit P und As reagiert es bei hoherer Temperatur, mit Borsaure unter Bildung von Borid.

Als es gelungen war, Kalziumkarbid im elektrischen Ofen zu erzeugen, fand man, daß es auch auf anderem Wege herzustellen ist, so bei der Wchselwirkung von Natrium mit Chlorkalzium und Kohlenstoff auf aluminothermischem Wege, aus Kalziumkarbonat und Holzkohle im Sauerstoffstrom bei großem Überschuß an Holzkohle usw. Für die industrielle Herstellung kommt aber nur die Bildungsweise im elektrischen Ofen in Betracht.

Sorgt man für standige Entfernung des bei der Einwirkung von Kalziumoxyd auf Kohle neben Karbid gebildete Kohlenoxyds, so wird die Reaktion vollständig, bleibt Kohlenoxyd in der Gasphase aber anwesend, so muß sich ein chemisches Gleichgewicht einstellen und da das System aus vier Phasen (CaO , C, CaC_2 , Gas) und drei unabhängigen Bestandteilen besteht, so muß jeder Temperatur ein bestimmter Dissoziationsdruck des Kohlenoxyds entsprechen. Bei hoherer Kohlenoxydkonzentration in der Gasphase muß sich CaO zurückbilden, bei niedrigerem Druck muß sich Kohlenoxyd unter Karbgebildung entwickeln. Ferner muß die Bildung von Karbid, da sie eine endotherme ist (die Bildungswärme wurden von Rothmund²⁾ bestimmt) bei Temperaturerhöhung weiterschreiten, das Gleichgewicht muß sich also (Gleichung s. 128) nach rechts verschieben. Dies wurde experimentell von Rothmund³⁾ geprüft und bestätigt gefunden, er beobachtete hierbei, daß der Dissoziationsdruck bei 1620 Grad rund $\frac{1}{3}$ Atmosphäre beträgt⁴⁾ (die Temperaturen wurden photometrisch gemessen).

Bei tieferen Temperaturen hat Rothmund umgekehrt beobachtet, daß sich Kalziumkarbid im Kohlenoxydstrome unter Bildung von Kalzium-

1) Compt rend CXXV 839

2) Compt rend CXX, 682 (1895)

3) Z. f. anorgan. Chem. XXXI, 136 (1901)

4) Rothmund arbeitete in einem Kohlenrohre mit großem Überschuß an Kohle, das Kohlenoxyd wurde dabei aus dem Sauerstoff der Luft gebildet und da nach $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$ aus einem Molekül Sauerstoff zwei Moleküle CO entstehen besaß das CO den doppelten Partialdruck des O_2 , also ca. $\frac{1}{3}$ Atm.

oxyd und Kohlenstoff wieder zersetzt, wie dies vorauszuschen war, die Reaktion ist also umkehrbar.

Arndt hat Rothmunds Versuche wiederholt und hat in ziemlich guter Übereinstimmung mit ihnen gefunden, daß sich Kalziumkarbid um 1600 Grad zu bilden beginnt.

Erst oberhalb 1600 bzw 1620 Grad wird also Kohlenoxyd unter Atmospharendruck entwickelt, diese Temperatur bildet somit eine untere Grenze für die praktische Kalziumkarbid-Erzeugung. Eine obere Temperaturgrenze ist durch die Dissoziation des Karbids nach



gegeben, welche nach Ruff (s. o.) bei 2500 Grad schon nahezu vollständig ist. Ginn hat¹⁾ tatsächlich metallisches Kalzium in Kalziumkarbid nachgewiesen, welches bei sehr hoher Temperatur erzeugt worden war (ob es durch Dissoziation von Karbid oder nach der früher angeführten Gleichung (2) durch Einwirkung überschüssigen Kalziumoxyds entstanden war, ist freilich unentschieden).

Nach Ruff (l. c.) bilden Karbid-Oxyd-Gemische ein Eutektikum, welches etwa 30 % CaO enthält. Da die Reaktion erst oberhalb 1600 Grad in merklichem Maße einsetzt, scheint die Karbidbildung erst nach dem Auftreten eines flüssigen Eutektikums zu beginnen.

Für die Kalziumkarbid-Gewinnung im elektrischen Ofen liegen die Verhältnisse insofern gunstig, als die Reaktion einfach ist, bei nicht allzu hohen Temperaturen glatt verläuft, ohne Abfall- oder Nebenprodukte zu hinterlassen, denn das Kohlenoxyd entweicht in Gasform und das Karbid bildet eine, bei mäßigen Temperaturen teigförmige Masse, bei höheren Temperaturen eine streng- dann leichtflüssige Schmelze, welche sich leicht von den Ausgangsmaterialien mechanisch trennen läßt. Da die Rohmateriale billig und leicht zu beschaffen sind und da man sich davon viel versprach, daß Azetylen, dank der hell leuchtenden Flamme, mit welcher es an der Luft verbrennt, für Beleuchtungszwecke in großem Umfange nutzbar zu machen, ist man bald nachdem die Kalziumkarbidbildung im Laboratorium gelungen war, mit Feuererfer daran gegangen Kalziumkarbid in großen Mengen fabrikmäßig herzustellen.

Uns, die wir wissen, daß die Azetylenbeleuchtung doch nur beschränkte Anwendung gefunden hat und die wir Verwertungen des Kalziumkarbids kennen, welche zwar ins ganz Große gehen, an die man aber damals noch nicht schreiten konnte, weil ja gerade diese Anwendungen, welche das Kalziumkarbid zu einem der wichtigsten Mittel zur Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs (auch als Ausgangsstoff einer ganzen Reihe wertvoller organischer Produkte usw.) gemacht haben, damals noch kaum erforscht, ja zum Teil noch völlig unbekannt waren, mutet es fremd an, daß man auf die bloße Hoffnung hin, das Produkt für Beleuchtungszwecke, vielleicht auch als Reduktionsmittel in der Metallurgie, für Schadlingsbekämpfung usw. allenfalls anwenden zu können, so viele Fabriken zu seiner Erzeugung gleichzeitig zu bauen begann, bevor das Produkt noch recht eingeführt war. Es verdient zwar hervorgehoben zu werden, daß Willson²⁾ schon im

¹⁾ Zeitschr f Elektrochemie VIII, 397

²⁾ Brit Pat 21755 et 1895

Jahre 1895 durch Einleiten von Stickstoff Nitride und Zyanide aus Karbiden zu gewinnen vorschlag; doch wurde dieser Vorschlag damals kaum beachtet. Man erwartete sich vom Azetylen und vom elektrischen Ofen überhaupt, als etwas Neuem Wunderdinge und ging energisch und leider auch oft mit Unbedachtsamkeit daran, ihn technisch einzuführen.

Wem dabei die Priorität gebührt ist eine vielumstrittene Frage geblieben. Bullier, Moissans Assistent, meldete erst im Februar 1894 ein Patent darauf an und die Rolle, welche Moissan selbst dabei spielte, ist ungeklärt geblieben. Moissan begnügte sich offenbar damit, das Kalziumkarbid als erster zielbewußt herzustellen, seine Eigenschaften und Reaktionen wissenschaftlich zu erforschen. Die Umgestaltung des Ofens interessierte ihn nur, insofern sie für wissenschaftliche Untersuchungen in Betracht kam, während Bullier, auf Moissans Arbeiten fußend, einen Ofen herzustellen versuchte, mit welchem man dauernd und industriell arbeiten könne. Willson, welcher etwa gleichzeitig mit Moissan, bei Versuchen, Kalziummetall durch Reduktion von Kalziumoxyd mittels Kohle im elektrischen Ofen zu gewinnen, gleichfalls Kalziumkarbid herstellte und es als solches erkannt hatte, war Bullier mit einer Patentanmeldung vom 29. August 1892, auf welches er am 21. November 1893 das U. S. A. Pat. 492 377 erhielt, zuvorgekommen. So wird in Amerika Willson, in Frankreich Bullier und Moissan, in Deutschland Borchers¹⁾ meist für den Erfinder und Urheber der Karbidfabrikation gehalten. Sicher ist es, daß die Entdeckung der Kalziumkarbid-Bildung in der Luft lag, sobald man beginnen konnte systematische Versuche im elektrischen Ofen anzustellen und daß es dann nur vom praktischen Blick des Forschers abhing, diese Reaktion in die Technik zu übertragen. Um aber hierbei einen Erfolg erzielen zu können, genugte es nicht, den Verlauf der Reaktion im Laboratoriums-ofen bei Anwendung reiner Materiale zu kennen, sondern man mußte ermitteln, wie es möglich ist, aus den unreinen, technisch greifbaren Materialien, gutes Produkt zu erhalten und große elektrische Öfen zu bauen, welche standhalten, fortlaufend, glatt und ökonomisch zu betreiben sind usw.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang nicht so schnell, als es etwa beim Bau einfacherer Widerstandsofen der Fall gewesen ist, das Problem war auch in der Tat schwieriger und seine Schwierigkeiten wurden anfangs unterschätzt. Erst Schritt für Schritt gelangte man nach einer Reihe von Mißerfolgen zu richtiger Arbeitsweise und zu brauchbaren Konstruktionen und es hat der Erfahrungen eines Vierteljahrhundert und der Konstruktionsarbeit vieler guter Kopfe bedurft, um die vervollkommeneten Ofentypen zu schaffen, welche heute in Gebrauch stehen.

2. Die Rohmateriale.

Die Reaktion liefert neben einer gasförmigen, je nach der Arbeitsweise eine flüssige, oder eine feste Phase, in welcher alle nicht vergasenden Produkte, die aus den Rohmaterialen entstehen, enthalten sind oder zurückgehalten werden.

¹⁾ Letzterer wohl mit Unrecht weil er daran (wie Cowles seinerzeit am Carborundum) vorbeigegangen ist.

Die Körngroße der Materiale und ihre Mischungsart richtet sich nach der Apparatur und der Arbeitsweise. Als man mit kleinen Öfen zu arbeiten begann, wurde das Ausgangsmaterial weitgehend zerkleinert und innig gemengt. Man glaubte daß es vorteilhaft sein würde, ein möglichst homogenes Gemenge in Arbeit zu nehmen und mahlte es zunächst zu feinem Mehl. Aber die Einführung staubförmiger Materiale in den elektrischen Ofen ist mit sovielen Unzuträglichkeiten verbunden, daß man ganz allgemein von ihr (selbst in einfachen Widerstandsofen s. S. 56) abgekommen ist. Staubbörmiges Material setzt sich zu leicht, es erschwert das Entweichen der Gase, welche sich beim Prozeß entwickeln und die dann gezwungen werden, sich in größeren Hohlräumen anzusammeln und mit Gewalt die Decke zu durchbrechen, welche sie umhüllt. Dies führt zu plötzlichen großen Widerstands- bzw Stromschwankungen, dazu, daß schmelzflüssiges Karbid und pulviforme Massen mit Vehemenz aus dem Ofen geschleudert werden, es ist vorgekommen, daß Arbeiter auf diese Art schwer verletzt wurden. Um dem entgegenzutreten, versuchte man beim Arbeiten mit pulverigem Material dem Kohlenoxyd durch standiges Schüren während des Betriebes einen Ausweg offen zu halten, aber abgesehen davon, daß dieses Schüren zu den unangenehmsten Operationen zählt, wirkte es nicht sicher, immer blieb noch das Kohlenoxyd teilweise unter Druck und es kam zu Explosionen, oder doch mindestens zu unerträglicher Flugstaubplage, Rauchen der Öfen usw.

Aus rein theoretischen Erwägungen gelangte B i n g e r - C a r l s o n¹⁾ schon 1900 zu der Ansicht, daß die Anwendung feingepulverten Materials im elektrischen Ofen nur dann geboten ist

1. wenn die Bildungstemperatur kaum zu erreichen ist;
2. wenn keines der Ausgangsmateriale eine Schmelze bildet, die Reaktion also zwischen festen Stoffen vor sich gehen muß;
3. wenn das Endprodukt zwar eine Schmelze bildet, diese aber die Ausgangsprodukte nicht auflöst.

Im Falle der Karbidbildung trifft nun keine dieser Bedingungen zu, vielmehr schmilzt der Kalk ziemlich leicht, die Karbidschmelze löst Kalk auf, die kalkhaltige Schmelze zieht Kohle unter erneuter Karbidbildung auf, die Temperatur des elektrischen Ofens übersteigt die Bildungstemperatur des Kalziumkarbids (1600—1620°), um ein beträchtliches.

Liegen übrigens die Bildungsbedingungen derart, daß ein vorheriges feines Mahlen und inniges Vermischen der Rohmateriale notwendig ist, so hilft man sich am besten dadurch, daß man Briketts²⁾ daraus formt, weil diese die Entgasung des Ofens weniger erschweren. Im Falle des Kalziumkarbids ist dies aber aus den angeführten Gründen überflüssig. Es bildete schon einen gewissen Fortschritt, als man zu der Erkenntnis gelangte, daß man den Mahlprozeß bei genugend hoher Belastung des Ofens einsparen kann und die Arbeit im Ofen dadurch sogar erleichtert, indem man sie gleichzeitig verbilligt und für die Arbeiter ungefährlich macht.

¹⁾ Carlson, Z f Elektrochemie VI, 324 (1900).

²⁾ Dies wurde z. B. durch Bower (J E Hewes) im Brit. Pat. 1984 (1895) vorgeschlagen.

In kleineren Öfen verwendete man dann granuliertes, haselnußgroßes bis nußgroßes, in den großen Öfen, welche heute in Verwendung stehen, verarbeitet man faustgroßes, bloß mit dem Steinbrecher vorgebrochenes Material, welches aber so gut wie möglich durchmischt sein muß.

Kalkstein und Kohle bilden die eigentlichen Ausgangsprodukte, Kohle allerdings auch in Form der Elektroden, welche während des Prozesses allmählich aufgezehrt werden, so daß hier diese drei Stoffe zunächst zu besprechen sein werden, da sich nicht aus jedem Kalk und jeder Kohle gutes Karbid herstellen läßt. Manche Verunreinigungen erschweren die Durchführung des Prozesses, andere, welche in die Produkte gelangen, vermindern seine Verwendbarkeit und seuen Wert.

Was zunächst den Kalk betrifft, so läßt sich aus dem eben Gesagten schon schließen, daß er möglichst nicht zu einem zu feinen Pulver zerfallen soll, welches die Arbeit im Ofen storen würde. Dementsprechend eignet sich ein dichter Kalkstein besser zum Brennen, als kristallinische Sorten, aber auch die Art und Weise in welcher er gebrannt wird, ist oft von Einfluß.

Viel ausschlaggebender noch, als dieses mechanische Verhalten ist für die Beurteilung von Kalksorten, welche zur Karbidfabrikation herangezogen werden sollen, der Grad und die Natur ihrer Verunreinigungen. Dieselben sind mannigfacher Art. Als besonders schadlich für den Karbidprozeß sind Phosphor, Arsen, Schwefel, Magnesia, Tonerde, Eisen und Kieselsaure anzuführen, also Verunreinigungen, welche sich fast in allen Kalksorten in großerer oder geringerer Menge vorfinden.

Da zwei Rohstoffe, Kalk und Kohle, in Betracht kommen, welche beide oft ähnliche Verunreinigungen enthalten, sind stets beide Ausgangsmaterialien gleichzeitig zu prüfen. Mehr Verunreinigungen im Kalk sind durch Anwendung reinerer Kohlen zum Teil auszugleichen und vice versa, aber im allgemeinen sind die Verunreinigungen des Kalkes von erheblicherem Einfluß als die der Kohle.

Die drei zuerst genannten P, As, S schädigen die Qualität des Karbids, die vier andern erschweren die Durchführung des Prozesses. Ein gebrannter Kalk, welcher mehr als 4—5% Verunreinigungen enthält, erscheint von vornherein als ungeeignet für die Karbidfabrikation. Daß die Schmelzung und die Reduktion der Verunreinigungen eine nutzlose Stromverschwendug bedeutet, fällt dabei weniger ins Gewicht, als der Umstand, daß größere Mengen, hauptsächlich von MgO und von Al₂O₃ den Schmelzprozeß behindern. Sie machen die Schmelze strengflüssig, dadurch wird das Abstechen ungeheuer erschwert oder unmöglich gemacht, dies kann zu unerwünschten Blockbildungn und ferner dazu führen, daß sich im Ofen Schlacken und Krusten absondern, welche sich um die Elektroden legen und das normale Arbeiten in unangenehmster Weise storen können. Genaue Grenzen der Mengen, welche von diesen Stoffen vorhanden sein dürfen, um ein glattes Arbeiten noch zuzulassen, sind schwer anzugeben. Die verschiedenen Ofenkonstruktionen und Ofengrößen verhalten sich dabei verschieden, als ungefähre Hochstgrenze kann aber immerhin ein Gehalt von ca 2% an diesen Stoffen als zulässig bezeichnet werden.

Kieselsaure, welche stets den Kalk begleitet, ist bei Abwesenheit von Eisen in dieser Hinsicht weniger gefährlich, sie wird zunächst bei Kohleüberschuß zu Silizium reduziert, verdampft als solches, oder geht als Kalzium-

silizid in das Karbid über. Dieses kann allerdings die Qualität des Karbids, das zur Entwicklung von Azetylen für Beleuchtungszwecke verwendet werden soll, bedeutend schädigen, denn Kalziumsilizid entwickelt mit Wasser gasförmigen Siliziumwasserstoff, der zur Selbstentzündung von Azetylen führen kann, außerdem bildet es beim Verbrennen Kieselsäure, welche sich an kalteren Körpern absetzt, die Brennerdusen verstopft usw.

Eisen ist meist nur in ganz geringen Mengen im Kalk enthalten. Kommt es neben Kieselsäure vor, so führt es zur Bildung von Ferrosilizium, welches sich infolge seines hohen spezifischen Gewichtes im Unterteil des Ofens ansammelt, hier kann es das Mauerwerk anfressen, Eisenteile auflösen, die Ofenwände und den Boden bis zum Durchbruche beschädigen (s. S. 66), also geradezu dem Bestand des Ofens gefährlich werden. Im Karbid verteilt, bildet es Klumpen, die beim Brechen des Karbids die Brecherplatten bzw. die Zerkleinerungsapparate infolge ihrer Härte beschädigen oder zumindest rasch abnutzen. Wenn das Ferrosilizium mindestens 50% Fe enthält, kann es mit Magnetapparaten noch aus dem Karbid entfernt werden, gelangt es aber in die granulierte Handelsware, so kann es Anlaß zu Explosionszündungen geben.

Phosphor ist als Phosphat oft in erheblichen Mengen im Kalk enthalten, in welchen er durch Versteinerung pflanzlicher und tierischer Reste gelangt ist. Da nach den Normen des deutschen Azetylenvereins ein Azetylen, welches mehr wie 0,04% Phosphorwasserstoff enthält, trotz der heute verwendeten wirksamen Reinigungsmassen von diesem schädlichen, selbstentzündlichen Gas nicht völlig zu befreien ist, sollte ein Kalk, welcher mehr wie 0,006% Phosphor enthält, von der Karbidfabrikation ausgeschlossen werden. Wenn nämlich auch ein Teil des im Kalk enthaltenen Phosphors im Ofen verdampft, gelangt doch die Hauptmenge desselben als Phosphorkalzium in das Karbid und bildet mit Wasser Phosphorwasserstoffe, unter denen die selbstentzündliche Verbindung P_2H_4 enthalten ist.

Arsen kommt seltener im Kalk vor, es kann aber ebenfalls zur Bildung selbstentzündlicher Wasserstoffverbindungen Anlaß geben. Die zu geringe Beachtung dieser Verunreinigungen hat zu Beginn der Karbidindustrie zu manigfachen Gaseexplosionen bei den Azetylenverbrauchern geführt, da man sie sich anfangs nicht immer erklären konnte, brachten sie das Kalziumkarbid und das Azetylen vorübergehend in Mißkredit.

Kalkstein, welcher Sulfat enthält, liefert im Ofen etwas Sulfid, welches in das Karbid gelangt und bei der Azetylenbildung Schwefelwasserstoff entwickelt, der sich, soweit er nicht durch den Kalkschlamm absorbiert wird, dem Gas beimengt. Gelangt er in die Flamme, so verbrennt er darin zu schwefeliger Säure, welche die Metallteile angreift und die gesundheitsschädlich ist, allerdings verwendet man heute das Gas nicht mehr zu Beleuchtungszwecken, ohne es vorher über Reinigungsmassen zu führen, welche ihm den ganzen Schwefelwasserstoff entziehen, sofern er nicht in allzugroßen Mengen darin enthalten ist.

Als man mit zu stark verunreinigtem Kalziumkarbid in den Anfangsstadien der Fabrikation vielfach schlechte Erfolge erzielte, versuchte man es, die Ausgangsprodukte, vor allem den Kalk, vor seiner Verwendung zu reinigen,

etwa durch Beimengung von Schwermetallverbindungen¹⁾, wie Chrom, Wolfram, Zinn und Blei²⁾ oder von Mangansperoxyd, bituminoser Kohle, chlorsaurem Kali usw.³⁾. Rathenau schlug vor, dem Gemisch bei Verwendung kieselsaureren Kalks Eisen zuzuschlagen, um Ferrosilizium neben Karbid zu gewinnen⁴⁾). Seitdem man aber den Ofenprozeß zu meistern verstand, erreichte man sein Ziel besser durch sorgfältige Auswahl seines Rohmaterials, als durch eine kostspielige und doch nicht sicher wirkende Reinigung, welche ubrigens an den ungeheuren Materialmengen, welche die Karbidindustrie heute verarbeitet, kaum durchfuhrbar waren.

Von den verschiedenen Kohlensorten kommen drei als Reduktionskohle für den Karbidprozeß in Betracht Anthrazit, Holzkohle und Koks, alle drei sind gut verwendbar und alle drei werden auch tatsächlich benutzt.

Die reinsten dieser Kohlensorten ist die Holzkohle, ihre lockere Struktur, ihre hohe Reaktionsfähigkeit läßt sie besonders geeignet erscheinen, erstere, weil sie die Entgasung des Ofens erleichtert, letztere, weil sie die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht und damit die Schmelzung befördert. Gunstig wirkt auch ihre geringe elektrische Leitfähigkeit. Sonderbarerweise hält man sie im Anfang bei der Karbidbildung für unverwendbar. Bei gleichem Preise wäre sie im Gegenteil wohl beiden anderen Kohlensorten vorzuziehen; doch ist sie nur an wenigen Orten hinreichend billig und in genugend großen Quantitäten zu beschaffen, auch verbrennt sie zu leicht im Ofen bei Luftzutritt, es werden deshalb stets größere Mengen von ihr, wie von andern Kohlensorten verbraucht. Das große Volumen, welche sie einnimmt ist im Ofen gunstig, für ihre Emlagerung aber unbequem. Holzkohlenlager bergen auch eine höhere Feuersgefahr für die Fabriken, wie die Lager anderer Kohlensorten.

Im Gegensatz zu Holzkohle enthält der Anthrazit den Kohlenstoff in lichtester Form, dementsprechend tritt er am schwersten in Reaktion mit dem Kalk, ein Umstand, welcher in großen Ofen nicht ins Gewicht fällt, aber bei kleinen Ofen oft sehr unangenehm in Erscheinung trat. Er ist weniger rein, wie Holzkohle, er weist aber doch in der Regel einen viel geringeren Aschengehalt auf, wie der Koks. Anthrazit mit einem Aschengehalt von 4—5% ist, vorausgesetzt, daß er sehr wenig Phosphor und Arsen und nicht allzuviel Schwefel enthält in größeren Karbidöfen gut zu verwenden.

Die aschenreichste Kohlensorte ist der Koks, dessen relativ hohe elektrische Leitfähigkeit auch sonst gewisse Schwierigkeiten beim Ofenbetrieb im Gefolge hat. Aber er ist meist leicht in großen Mengen und in ziemlich gleichmäßiger Qualität zu beschaffen und, wenn sein Aschengehalt die Grenze von 8% nicht überschreitet, in der Karbidfabrikation gut zu verwenden, weil seine Aschenbestandteile gewöhnlich nicht besonders gefährlicher Natur sind. Natürlich richtet sich die Gehaltsgrenze an zulässigen Verunreinigungen nach dem Maße, in welchem dieselben Verunreinigungen im Kalk enthalten sind, die Verwendung sehr reiner Kalksorten ermöglicht die Anwendung unreinerer Kohlensorten und vice versa.

1) D R P 125 208, Zuhl u Eisemann

2) Letztere 2 Metalle wurden Seboldt zur Forderung der Karbidbildung empfohlen, D R P 103 367.

3) D R P 205 259, Hartenstein.

4) D R P 122 266.

Die Verunreinigungen, welche schadlich wirken sind bei der Kohle dieselben, wie beim Kalk, nur tritt bei der Kohle noch ein eventueller Wasser gehalt als schadlich hinzu, weil er vom Kalk beim Mischprozeß gebunden wird. Im Ofen wird der so geloschte Kalk wieder kalziniert, das dabei wieder freiwerdende Wasser muß verdampft werden, wodurch Stromverluste entstehen.

Hingegen ist der Phosphorgehalt der Kohle etwas unschädlicher, wie derjenige des Kalks, weil ein größerer Anteil desselben verdampft und nur ein geringerer Anteil in das Produkt gelangt. Man hält einen Gehalt bis zu 0,02% Phosphor in der Kohle im allgemeinen für zulässig, sofern der Phosphorgehalt des gleichzeitig verwendeten Kalks gering bleibt. Der Schwefel gehalt der Kohle ist allerdings oft wesentlich größer, wie derjenige des Kalks, er bleibt aber unbedenklich, wenn er ein allzu hohes Maß nicht überschreitet. Für Kiesel saure, Eisen und Arsen gilt dasselbe, was bereits beim Kalk gesagt wurde.

3. Elektrodenmaterial.

Die Elektrodenfrage ist bei der Karbidfabrikation eine so wichtige, der Verbrauch an Elektroden ein so großer, daß sich eine eigene Industrie entwickelt hat, um den Bedarf an Elektrodenkohlen für elektrothermische Prozesse, in erster Linie aber für den Karbidprozeß zu decken. Die Elektrodenkohlen werden aus aschenarmen Kohlensorten, vorwiegend aus Ruß, reinem Koks, Petroleumkoks, reinerem Anthrazit, allenfalls unter Zusatz von etwas Graphit hergestellt. Man mischt die gepulverten Bestandteile in trockenem Zustande, preßt sie mit einem geeigneten Bindemittel (Leer, Pech u. dgl. m.) in Formen und brennt sie. Drei Sorten kommen hauptsächlich in Betracht: Kunstlicher Graphit, weiche und harte Elektrodenkohle. Die beiden letzgenannten Sorten bezeichnen nur Extreme, zwischen denen es eine Reihe von Übergangsstufen gibt.

Kunstlicher Graphit bildet zweifellos das beste Elektrodenmaterial, leider verbietet sein hoher Preis meist seine Verwendung, nur in Amerika standen künstliche Graphitelektroden früher bei kleineren Öfen in Gebrauch. Für die enormen Öfen, welche heute in Verwendung stehen sind die größten Graphitelektroden, welche man herstellen kann, noch klein.

Weiche Elektrodenkohlen sind leichter und bequemer zu bearbeiten, sie brechen schwer, unterliegen aber einem relativ schnellen Abbrand.

Harte Elektrodenkohlen sind schwer zu bearbeiten, sprod, sie brechen öfter, werden aber von der Luft langsamer (wenn auch viel schneller wie Graphit) angegriffen.

Welche Sorte man auswählt, ist nicht so sehr Sache rein technischer Erwägung, als Sache des Geschmacks und der Gewohnheit. In allen Fällen durften die Verunreinigungen, welche aus den Elektrodenkohlen bei der Karbidfabrikation in das Produkt gelangen, gegen diejenigen vernachlässigen sein, welche aus den Rohstoffen stammen.

Gegen den seitlichen Abbrand schützt man die Kohlenelektroden vielfach durch geeignete Ummantelungen, welche man entweder bei der Herstellung der Elektroden durch Einbetten, oder Embrennen herstellt, oder an den fertigen Elektroden bzw. Elektrodenpaketen vor dem Einsetzen in

den Ofen anbringt. Man verwendet zum Einbrennen etwa Quarz, Schiefer, Magnesit (auch Carborundum und Hochofenschlacke sind empfohlen worden), oder bringt auf die fertigen Elektroden Mischungen aus Zement, Chamotte-mehl, Teer, Ton, Kalk usw. auf. In solchen Fällen sind die Verunreinigungen, welche man mit den Elektroden in den Ofen bringt nicht immer zu vernachlässigen und müssen denjenigen der Rohmateriale angepaßt werden.

4. Wahl der Stromart.

Bei der Karbidbildung wirkt die elektrische Energie lediglich als Heizquelle durch ihre Umwandlung in Wärmeenergie, also durch Joulesche Wärme, elektrolytische Wirkungen treten nicht in Erscheinung, so daß von vornherein keine Stromart vor den andern vorzuziehen ist. Man hat denn auch Kalziumkarbid ebensogut mit Gleichstrom, wie mit einphasigem oder mehrphasigem Wechselstrom erzeugt.

Gleichstrom weist den Vorteil auf, daß man mit keiner Phasenverschiebung zu rechnen hat, die Ofenbelastung entspricht, wenn man vom Leistungsverlust absieht, den an der Maschine indizierten Watts, dagegen hat er den erheblichen Nachteil, daß er nur mittels rotierender Umformer transformiert werden kann, die kostspielig sind, Bedienung erfordern und mit nennenswerten Energieverlusten arbeiten. Hierzu treten die Verluste in der Stromzuleitung zum Ofen hinzu, welche relativ groß sind, weil man die Pole der niedergespannten Stromquelle selten in unmittelbarer Nähe des Ofens verlegen kann, sondern mit relativ langen Zuleitungen rechnen muß, die, um die Verluste zu verringern, stark dimensioniert sein müssen, also teuer sind.

Wechselstrom bietet den außerordentlichen Vorteil, sehr leicht mittels billiger, kompendioser Vorrichtungen transformiert und reguliert werden zu können, die derart beschaffen sind, daß man sie unschwer in unmittelbarer Nähe des Ofens aufstellen kann, so daß man den hochgespannten Strom bis dicht an den Ofen leiten kann, den niedergespannten Sekundärstrom nur auf ganz kurze Entfernung fortzuleiten braucht und nur mit geringen Spannungsverlusten auf diesem Wege zu rechnen hat. Dagegen folgt die entwickelte Warmemenge bei Anwendung von Wechselstrom nicht der einfachen Formel

$$Q = 0,24 \cdot i^2 \cdot w \cdot t,$$

sondern infolge der Phasenverschiebung der Gleichung

$$Q = 0,24 i^2 \cdot w \cdot t \cdot \cos \varphi$$

Die Umwandlung elektrischer in kalorische Energie erfolgt zwar nach wie vor quantitativ, aber die Energiemenge ist mit $\cos \varphi$ zu multiplizieren, und da dieser Kosinus nur im Grenzfalle der hier nicht realisierbar ist, i wird sonst da immer kleiner wie i bleibt, ist die nutzbare Energiemenge bei gleichgroßem Generator kleiner. Für gleiche Leistungen müssen die Generatoren also größer gebaut werden.

Die Größe der Phasenverschiebung wächst mit

- 1 der Periodenzahl,
- 2 der Stromstärke,
- 3 der Länge und Entfernung der einphasig geführten Leiter, hingegen wird sie bei steigender Spannung geringer.

Von nachteiligem Einfluß sind größere Eisenmassen in Nähe der Leiter. Durch die Wahl der Anordnung und der Stromgrößen hat man es also in der Hand, die Phasenverschiebung auf ein praktisches Maß herabzudrücken. Günstig ist es, die Leitungen, welche einphasig geführt sind, möglichst kurz zu dimensionieren, sie alternierend anzutragen und nahe aneinanderzurücken. Vorteilhaft wäre es auch, die Periodenzahl (etwa auf 25) zu verringern, aber selbst bei der gegenwärtig, meist noch in Verwendung stehenden Periodenzahl von 50 in der Sekunde, 85—90 Volt Herdspannung und 35—40,000 Amp. pro Phase gelingt es bei zweckmäßiger Anordnung in einem Dreiphasensystem einen $\cos \varphi$ von 0,8 zu erreichen, welcher einen wirtschaftlichen Betrieb bei einer Herdbelastung mit 2700 bis 3000 Kilowatt zuläßt.

Wichtig ist es dabei, daß man bei größeren Öfen mit der Herdspannung hinaufgehen und so die Wirkung größerer Stromstärke auf die Phasenverschiebung durch die gleichzeitig gesteigerte Spannung abschwächen konnte. Bei kleineren Öfen war die Arbeitsweise meist um so glatter und günstiger, je niedrigere Herdspannungen man anwendete, man strebte es an mit 30—40 Volt arbeiten zu können, in größeren Öfen hat man die Spannung sukzessive auf 85—90 Volt steigern können, ohne daß storende Schwankungen auftraten und damit ist es eigentlich erst wirtschaftlich möglich gewesen, Drehstrom-Öfen für sehr hohe Belastung zu bauen, welche eine nicht allzuhohe Phasenverschiebung aufweisen.

Aus diesen Gründen wird im allgemeinen die Anwendung von Wechselstrom der Verwendung von Gleichstrom vorgezogen und in jüngerer Zeit am liebsten Mehrphasenstrom.

Die Wahl der Stromart bleibt nicht ohne Einfluß auf die Konstruktion des Öfens, bei Gleichstrom oder Einphasenstrom baut man kleinere Öfen wohl mit einem, größere Öfen mit zwei Herden aus, bei Anwendung von Drehstrom bildet der dreitherdige Ofen die logisch gegebene Anordnung.

5. Die Öfen und ihre Betriebsweise.

Bei jeder Übertragung eines neuen Prozesses aus dem Laboratorium in die Technik hält man zunächst an der allgemeinen Form der Laboratoriumsapparatur fest und erst auf Grund der neuen Beobachtungen, die man bei der Durchführung der Operation im größeren Maßstab sammelt, gewinnt man nach und nach Anhaltspunkte dafür, wie die Vorrichtungen und die Betriebsweise zweckgemäß abzuändern sind. So hieltten Willis, sowohl wie Bulleit ursprünglich an der Tiegelform des Laboratoriumsolens fest, und da es etwas Neues war, ein Produkt im großen Maßstabe in einem Lichtbogenofen herzustellen, bildet die Entwicklung der Karbidfabrikation in ihren Anfangsjahren geradezu die Entwicklungsgeschichte des Baues elektrischer Lichtbogenöfen. Ohne auf die zahllosen, meist unsachgemäßen Patentvorschläge einzugehen, ist es deshalb nicht überflüssig die einzelnen Entwicklungsstadien des Ofenbaues zu vermerken, weil sie einen tieferen Einblick in den Mechanismus des Prozesses eröffneten, die Eigenarten desselben erkennen ließen und zu mannigfachen Erfahrungen führten, welche auch für die Folgezeit und für die Durchführung anderer Prozesse im Großen wichtig sind.

Der erste Ofen Willsons (Abb. 107) stellt einen großen Schmelziegel vor, welcher sich in seiner Form nicht wesentlich von einem Siemens- oder Borchers-Ofen unterscheidet und etwa den Konstruktionen an die Seite zu stellen ist, welche Héroult¹⁾ und auch Willson selbst²⁾ zuerst für die Aluminiumabscheidung zur Anwendung brachten. Ein Mauerwerk *A* schließt einen Raum ein, welcher unten von einer leitenden Bodenplatte *C* (dem einen Pol) abgeschlossen wird und mit einem leitenden Kohle-Futter *B* ausgekleidet ist. Der andere Pol ist an die vertikal eingehangte, bewegliche Kohlen-Elektrode *D* geschlossen. Zum Einleiten des Prozesses wird Kohleklein auf den Tiegelboden gebracht und ein Lichtbogen mittels Wechselstrom zwischen *C* und *D* gezogen, während man das Reaktionsgemisch von oben einführt, die erhaltene Schmelze soll bei *E* abgestochen werden.

Bulliers Ofen (Fig. 108) wurde ursprünglich mit Ziegeln aus Magnesia, Kalk od. dgl. ausgekleidet und noch durch eine pulverformige Material geschützt. Der Boden *b* aus Eisen, oder Kohle bildete die eine Elektrode und war um ein Scharnier drehbar, so daß der Ofeninhalt durch

Herunterklappen des Bodens entleert werden konnte. Die andere Elektrode wurde wieder durch eine vertikal eingeführte Kohleelektrode *e* gebildet, welche sich heben ließ. Während des Betriebes wurde die Bodenplatte durch ein Gegengewicht oder durch einen Riegel fixiert. Das von oben eingeführte Material wurde niedergeschmolzen und die obere Elektrode wurde in dem Maße, in welchem das Schmelzprodukt sich ansammelte hohergezogen, bis der Tiegel voll war und durch Abklappen seines Bodens entleert werden konnte. Dieses Entleeren ging aber wohl nicht klaglos vor sich und deshalb beschrieb Bullier auch einen Ofen mit festem Bodenplatte und beweglicher

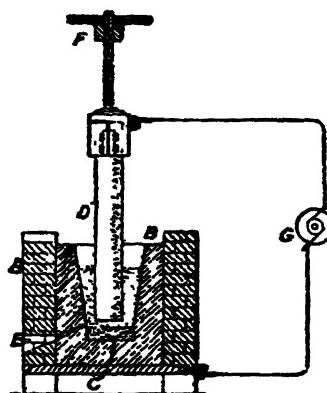


Abb. 107.

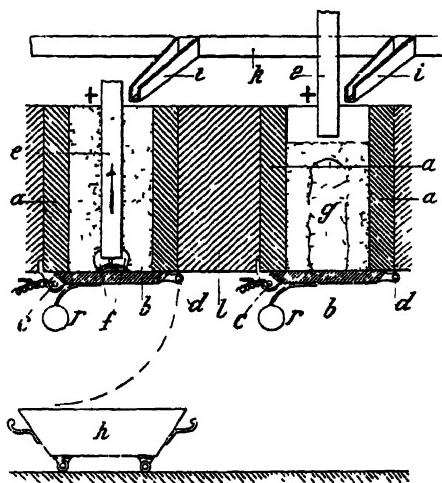


Abb. 108.

Seitenwand, dann auch einen Ofen, in welchem das Karbid abgestochen werden sollte (Abb. 109)

¹⁾ Brit Pat 16 853 (1887)

²⁾ Brit Pat 9361 (1890), 21 701 (1892)

An diesen Öfen lernte man erst die Schwierigkeiten der Karbidherstellung im Großen kennen. Man machte bald die Erfahrung, daß sich das Karbid weder leicht stürzen noch leicht abstechen läßt. Die richtige Mischung von Kalk und Kohle war wesentlich.

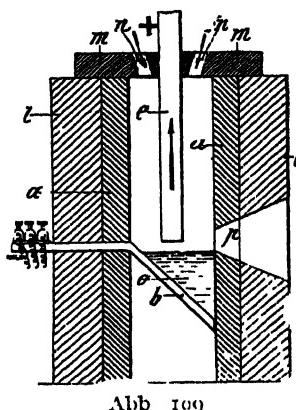


Abb. 100

Ein Überschuß an Kalk setzt den Schmelzpunkt herab, löst die Schlacken gut und liefert dunnflüssigere Schmelze, doch geht dies auf Kosten der Elektroden und der Qualität des Karbids, ein Überschuß an Kohle läßt hingegen die Schmelze zähflüssig werden, die Elektroden werden besser geschont, das hergestellte Karbid ist zwar von guter Qualität, aber es friert leicht ein, läßt sich schwer abstechen und nur mit geringerer Stromausbeute gewinnen.

Aber selbst wenn man leichtflüssige gute Schmelzen erhielt, konnte man den Abstichprozeß nicht oft an einem und denselben Tiegel wiederholen, denn nur die allerersten Male war das Abstechen leicht auszuführen. Der Pfropfen aus Ton od. dgl., mit welchen man das Abstichloch ver-

stopfte, ließ sich sehr bald nicht mehr einführen, oder wenigstens nicht mehr tief genug eintreiben, weil Schmelzreste, welche infolge der geringen Warmekapazität des Karbids beim Ausfließen erstarrten, die Ausflußöffnung, bzw. den Ausflußkanal einengten, oder verlegten. Die Öffnung mußte gewaltsam mit Eisenstangen aufgebrochen werden. Dazu brauchte man immer längere Zeit und es gelang doch nicht immer, denn die Härte des erstarrten Karbids, welcher selbst in rotglühendem Zustand der eines guten Baumaterials entsprach, erschwerte die Arbeit ungeheuer und es kam auch vor, daß das Karbid, obgleich es anscheinend in hinreichend dunnflüssiger Schmelze im Ofen enthalten war, durch die aufgebrochene Abstichöffnung gar nicht mehr herausfloß, weil strengflüssigere Schmelze sich im Unterteil des Ofens angesammelt hatte, oder weil sich dicke Schlackenkrusten dort gebildet hatten. Man lernte hierbei die Schwierigkeiten kennen, welche die Verwendung untemerer Materiale hervorriefen, bemerkte insbesondere bald die nachteilige Wirkung von Kieseläure, Tonerde und Magnesia, suchte diese Verunreinigungen nach Möglichkeit auszuschließen, ordnete das Abstichloch etwas höher im Ofen an¹⁾ usw., ohne indes die Schwierigkeiten des Abstiches radikal beheben zu können. Man versuchte es, den Tonpfropfen in das Abstichloch zu treiben, noch ehe das Karbid ganz abgeflossen war, um die Absetzung erstarrter Schmelzkrusten zu erschweren und verbesserte die Sache zwar durch diese Maßregeln, doch blieb trotz alledem das Abstechen eine schwierige Operation, welche oft mißlang und zu mannigfachen Betriebsstörungen Anlaß gab. Und in den kleinen Öfen von etwa 100 HP Kapazität, welche man mit 2500 Amp betrieb und selbst in Öfen von der dreifachen Kapazität, welche Ende der Neunzigerjahre schon als groß galten ist das Abstechen in der Tat außerst zeitraubend und nicht leicht durchzuführen.

¹⁾ Dies hat Bullier ja schon 1896 vorgeschlagen wie man hier auf Abb. 113 erkennt (Brit Pat 16256 (1896))

Manche Fabriken, welche den Ofen nach der Konstruktion der A. E. G stabil aufstellten (Abb 110), wußten sich nur dadurch zu helfen, daß sie die fertig behandelte Charge noch langere Zeit ohne frische Rohstoffzuführung unter Strom hielten, um das Gut wieder dunn zu schmelzen. Bei dieser Prozedur entwickelte sich Kalkrauch in dicken Schwaden, erfüllte den Ofenraum, drang durch die Schornsteine, die Dachfugen ins Freie, breitete sich in der ganzen Umgebung aus und ließ die Karbidfabrik als eine Landplage erscheinen.

Mit der Zeit gelang es freilich, den Ofeninhalt bis zum Abstichloch wieder zu erschmelzen und das Abstichloch frei zu bekommen, notigenfalls mit einer Eisenstange (welche dabei selbst schmolz) freizubrennen, aber nicht ohne

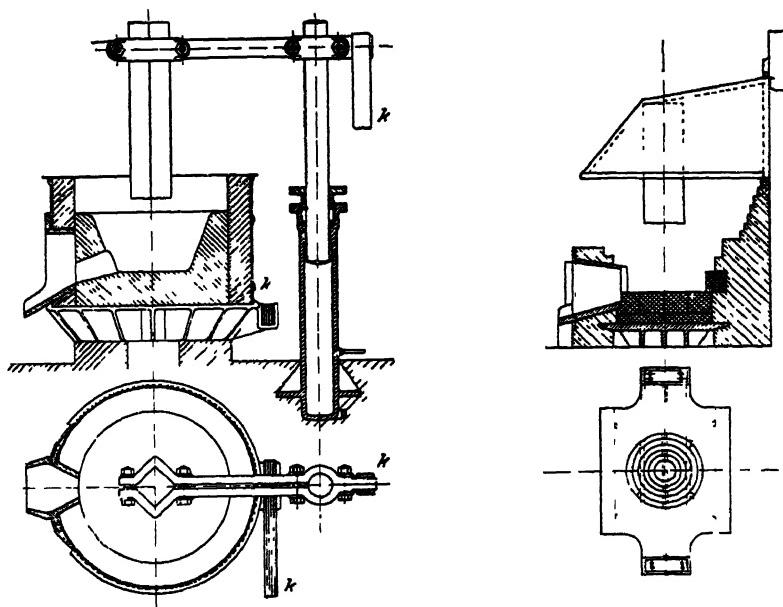


Abb 110.

ein Viertel bis ein Drittel des erzeugten Karbids verdampft oder zerstört zu haben. Der Abstich war möglich, aber als rationell konnte man eine solche Arbeitsweise nicht bezeichnen.

So mußte man sich wohl oder übel dazu verstehen, zunächst auf ein Abstechen zu verzichten. Damit gab man es freilich auf, den Ofen kontinuierlich zu betreiben und wiewohl man sich darüber klar war, daß ein diskontinuierlicher Betrieb umständlicher und weniger ökonomisch ist, weil Zeit und eine erhebliche Warmemenge beim Auskühlen und Wiederanheizen der Öfen verloren geht, zog man diese Arbeitsweise dem im Prinzip zwar ökonomischeren, praktisch aber noch so schwer durchführbaren kontinuierlichen Abstichprozeß vor.

Zu diesem Verzichte entschied man sich um so lieber, als man damals bei kontinuierlicher Arbeit noch kein Kalziumkarbid in guter Qualität zu

erzeugen verstand. Die Verunreinigungen reicherten sich nämlich sukzessive im Ofen an und führten periodisch dazu, daß der Ofen rauchte und unruhig ging. Sie setzten sich nämlich in Schlackenform, oder als zahflüssige Masse zunächst an den Wandungen fest, breiteten sich von hier aus nach und nach immer mehr aus und engten das Gebiet immer mehr ein, in welchem sich Karbid bildete, sodaß dann schließlich der Betrieb unter allen Umständen unterbrochen werden mußte.

a) Diskontinuierlicher Blockbetrieb.

Man ging also zunächst zum „Blockbetrieb“ über, bei welchem im Ofen erst eine gewisse Karbidsmenge erschmolzen wurde, wonach man den Betrieb einstellte und die Schmelze zu einem Block erstarren ließ, den man dann herausnahm und nach dem Erkalten des Kerns zerschlug. Es zeigte sich dabei, daß die Verunreinigungen sich vorwiegend an den äußeren Schichten des Blocks ansammelten, und daß das Innere des Blocks ein gutes kristallinisches Produkt ergab, welches beim Abstichprozeß damals kaum in solcher Qualität erhältlich war.

Die Öfen, welche nunmehr konstruiert wurden, trugen zunächst der bequemen Bildung des Blockes, seiner Abkuhlung und seiner Entfernung aus dem Schmelzraum Rechnung. Da das Abkuhlen langere Zeit in Anspruch nimmt, ordnete man entweder den ganzen Ofen oder besser den Tiegel auf ein Fahrgestell an, mit Hilfe dessen man den Block nach seiner Bildung leicht in einen Kuhlraum überfuhrn konnte. So benutzte die *Willson Carbide Co.* einen Ofen gemäß Fig. 115, der mit fahrbarem Schmelztiegel ausgerüstet war. Sein Boden war mit einer 50 mm dicken Kohlenplatte ausgelegt und diente als die eine Elektrode, die andere bildete ein 90 mm langer Elektrodenblock, welcher aus sechs Teilen von 10 · 10 cm Querschnitt mittels Teer und Koks-pulver zu einem Parallelepiped von 30 · 20 cm Querschnitt vereint und oben durch eine wassergekühlte Eisenklammer zusammengehalten wurde, welche als Elektrodenkopf diente. Der Tiegel wurde in einen gemauerten Raum eingefahren, aus welchem Gas und Flugstaub durch Kanale abgeführt und das Beschickungsmaterial durch einen anderen Kanal eingeführt werden konnte. Letzteres breitete man zunächst in dünner Schicht auf den Boden des Tiegels aus, schloß den Tiegelboden mittels einer Klammer oder dgl. an den einen Pol, senkte den Elektrodenblock bis zur Berührung des Gutes und zog ihn nach Stromschluß langsam empor, während man nach Maßgabe des Fortschrittes der Reaktion frisches Beschickungsmaterial aus dem Beschickungskanal nachstromen ließ. Benutzt wurde Wechselstrom. Nach 3–5 Stunden war der Tiegel mit Karbidschmelze gefüllt. Man stellte nun den Strom ab, hob die Blockelektrode aus dem Tiegel, ließ denselben solange abkuhlen, bis sich der Block mit erstarrter Kruste bedeckte. Das dauerte 2–3 Stunden. Solange stand der Ofen still, die glühende emporgehobene Elektrode hing frei in der Atmosphäre und unterlag deren Angriff. Dann führte man den fahrbaren Tiegel in einen Kuhlraum, von dort nach Ausheben des Blockes in den Ofen zurück oder man ersetzte ihn durch einen leeren Tiegel und begann die Operation von Neuem.

Nach diesen zwei bis drei Stunden war der Block nämlich sicher soweit erstarrt, daß man ihn mit Stemmeisen aus dem Tiegel heben konnte, ohne daß die Rinde barst. Die Loslösung vom Tiegel wurde allerdings dadurch er-

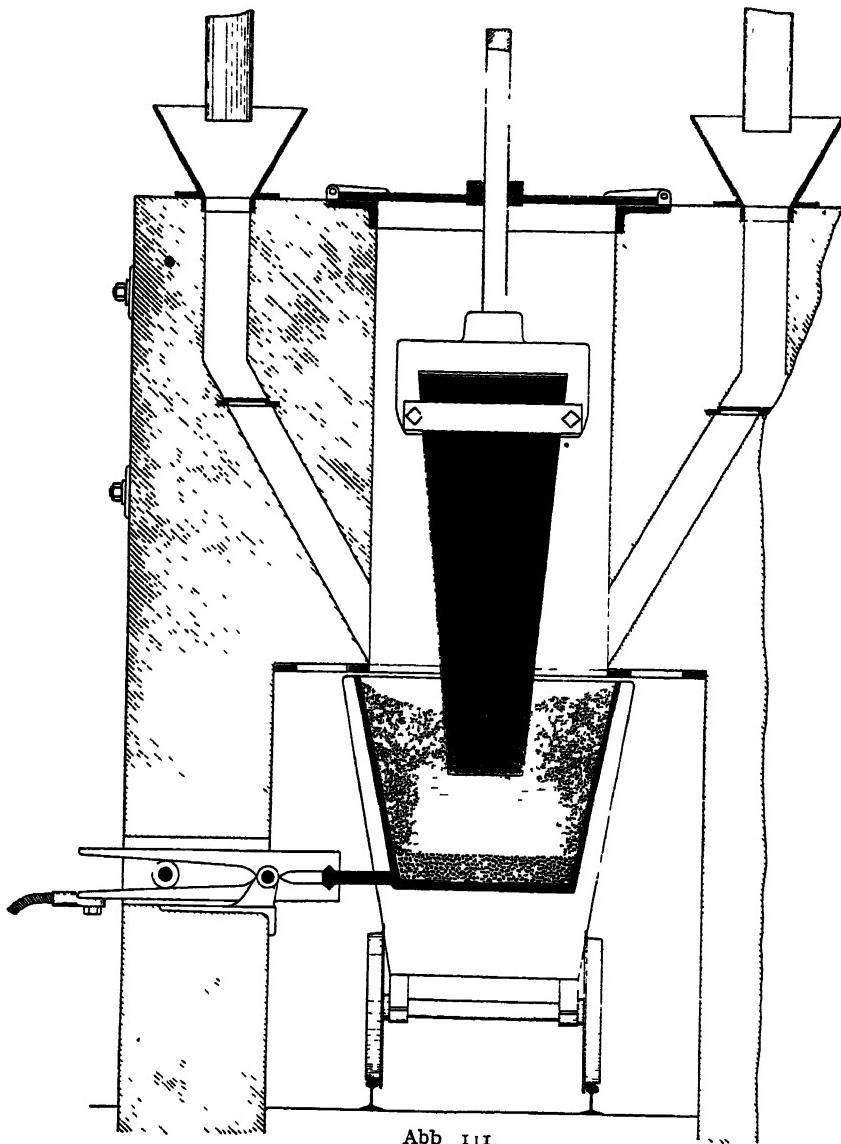


Abb. III

leichtert, daß die äußeren Schichten teils aus noch unveränderter, teils halbgarer oder nur gesinterter Masse bestanden, welche sich nicht festhaftend an die Tiegelwände anlegte. Auch vom Kohleboden ließ sich der Block leicht abheben,

solange dieser glatt war, hatte er aber Risse bekommen, oder waren die Fugen ausgefressen, so riß man mit dem Block wohl auch Teile des Tiegelbodens mit heraus und mußte denselben erst einer Reparatur unterziehen oder erneuern, ehe man den Tiegel wieder verwendete.

Nach Entfernung aus dem Tiegel brauchte der Block noch etwa 12—24 Stunden zum vollständigen Abkuhlen. Man hob ihn deshalb aus dem Tiegel mittels eines Krahnes heraus und ließ ihn, von der rohen außen anhaftenden Mischung entschalt, bis zur vollkommenen Abkühlung in einem Kuhlraum lagern. Zerschlug man ihn dann, so konnte man Krusten und unverarbeitete Reste mit Hand von dem guten Produkt scheiden, welches an der Farbe, der krystallmischen Struktur und dem Gefüge ohne weiteres zu erkennen war. Allerdings war dieses „Putzen“ der Blocke wegen der scharfen Karbidpartikeln, welche sich in quarzharten Splittern abschlugen und herumflogen, fast noch unangenehmer als die Arbeit im heißen raucherfüllten Ofenraum. Der Abfall wurde neuem Beschickungsmaterial nach gleichmäßiger Zerkleinerung wieder zugesetzt und dem Ofen aufgegeben. Da sich aber die Verunreinigungen, wie schon bemerkt wurde, vorzugsweise in den äußeren Schichten des Blockes ansiedelten, welche man nebst unverarbeiteter Mischung vom Block losshalte, wurde der Abfall immer unteilt. Man konnte ihn daher nicht immer restlos dem frischen Beschickungsmaterial zusetzen, sondern mußte ihn zeitweise verloren geben.

Der Tiegel stellte gewöhnlich einen gemieteten Kasten aus 5--10 mm starkem Eisenblech vor, welcher innen mit Kohleplatten (Elektrodenkohle) ausgekleidet war. Zum Festhalten des Futters beim Herausheben des Blocks

wurde es oben durch einen Eisenrand gehalten, dem man, um auch das Einfüllen des Materials zu erleichtern bzw. um zu verhindern, daß beim Einfüllen zuviel Material neben, statt in den Tiegel falle, die Form eines flachen Kastens oder Trichters gab, der seinesseits manchmal durch ein Ziegelfutter geschützt war, oft aber auch ohne Futter blieb.

Durch die verschiedenen Manipulationen wurden die Tiegel mit der Zeit beschädigt, am häufigsten war es das Futter, welches infolge Ausbrennens usw. abgenutzt wurde. Am schnellsten wurde es am Boden, meist in Nähe des Stromanschlusses schadhaft.

Noch öfter mußte man den Stromanschluß am Tiegel reparieren. Eine Kontaktstelle, welche

alle vier bis fünf Stunden gelöst werden mußte, mehrere Kiloampère führte und in der heißen, stauberfüllten Ofenatmosphäre unmöglich immer blank

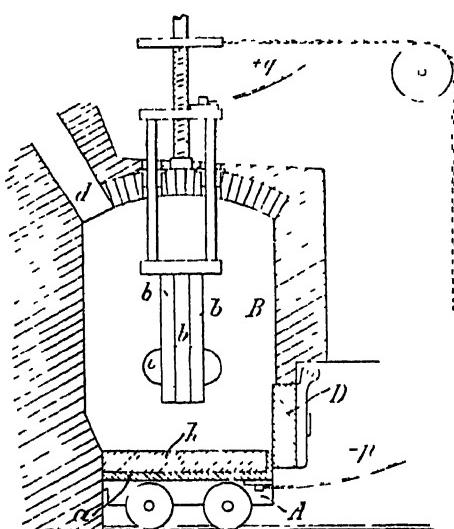
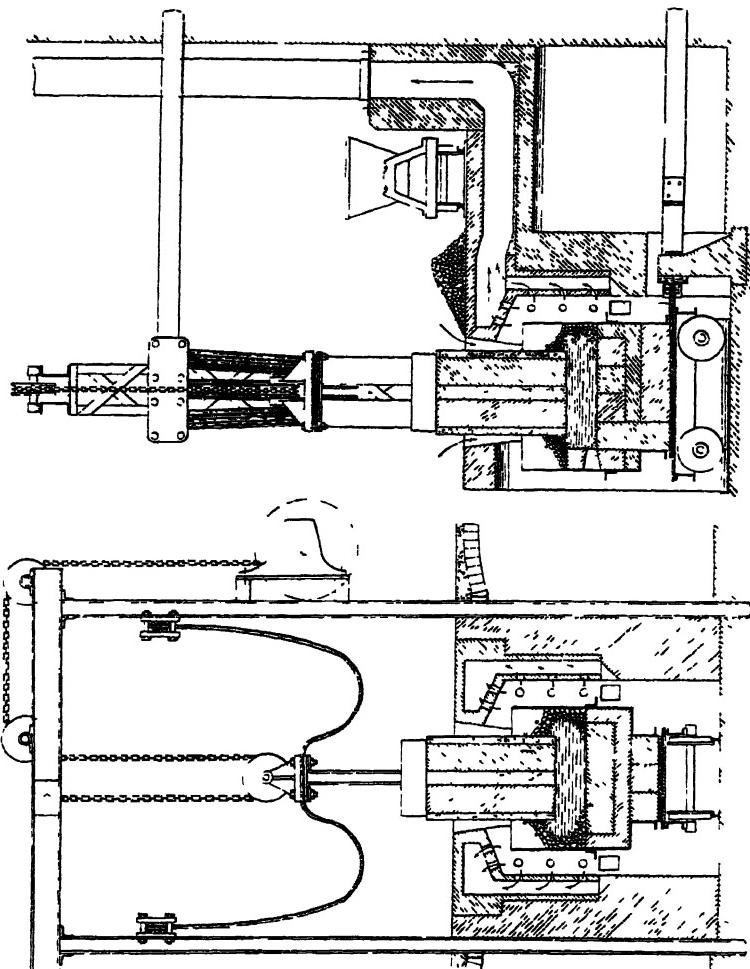


Abb. 112

und rein bleiben konnte, mußte häufigen Beschädigungen durch Abschmelzen, Funken- und Bogenbildungen usw. unterworfen sein.

Im großen ganzen wurde die eben geschilderte Arbeitsweise Mitte der Neunzigerjahre und darüber hinaus bis gegen 1904 ziemlich von allen Fabriken geübt und auch die Öfen waren sich im Wesen äußerst ähnlich. So unter-



scheidet sich der Ofen von Tonner¹⁾, welcher in Deutschland in Gebrauch stand hauptsächlich nur durch die Form des Arbeitsherdes und seiner Einführung in den Ofenschacht. Er arbeitet eigentlich ohne Tiegel. Das Reaktionsgemisch wird auf eine Eisenplatte *a*, welche durch ein 20 cm hohes Kohlenfutter *k* geschützt ist (Fig. 116) ausgebreitet und erschmolzen, dabei bildet sich eine Art Krater um den Elektrodenblock und bei fortgesetzter Arbeit bildet sich im Produkt, welches sich trichterformig in der Mitte aus-

hohlt, von selbst eine Art Tiegel, da die Schmelze in der Mitte langer flüssig bleibt, wie an den Rändern. Ubrigens ersetzt der gegen Luftzutritt durch die dicht eingesetzte Türe *D* geschlossene Schacht beim losen Aufschutten die Tiegelwände, indem er das Material zusammenhält.



Abb. 113 c

Auch die Öfen der Société Electrometallurgique des Procédés Gin Lebeux, welche in Meran, in Savoyen, Italien, Spanien usw. meist in Anlagen von 2000 HP in den Neunzigerjahren in Tätigkeit gesetzt wurden, hatten fahrbare Tiegel. Der Boden des Tiegels wurde zunächst wieder mit gutleitenden Kohleplatten ausgelegt, zu ihrem Schutze wurden diese aber durch eine zweite Schicht minderer Kohle bedeckt. Die Beschickung des Ofens erfolgte von oben (Abb. 113 a—d), die Gase

wurden durch eine, in der Rückwand des Gemauers angebrachte Öffnung seitlich abgezogen.

Die Betriebsweise war von der sonst üblichen etwas verschieden. So lange es ging, wurde nämlich das Produkt aus dem fahrbaren Tiegel abgestochen und in einen, gleichfalls fahrbaren Kessel gelassen. Man führte das noch



Abb 113 d

glühende Material in diesem Kessel in den Kuhlraum, in welchem es erst völlig einfroß. Erst als das Abstechen nach mehrmaliger Verwendung des Tiegels immer schwieriger wurde, begann man in den betreffenden Tiegeln auf Blockkarbid zu arbeiten. Dann wurde der Tiegel nach und nach bis oben mit Schmelze gefüllt, die Elektrode wurde herausgehoben und sofort heiß in einen andern, fahrbaren Tiegel eingesenkt, der Inhalt des ausgefahrenen

Tiegel wie gewöhnlich weiter behandelt. Die hergestellten Blöcke hatten das Gewicht von 900—1000 kg, was damals sehr viel war, da man früher erst Blöcke von 120—500 kg hergestellt hatte, die Öfen nahmen denn auch schon etwa 7500 Amp (entspr ca 300 HP) auf. 6 Tiegel waren gewöhnlich in Serie geschaltet und standen gleichzeitig in Betrieb.

Mit Ausnahme der Elektrodenblöcke, welche einem schnelleren Verschleiß ausgesetzt waren, sollen die Bestandteile des Ofens und der Tiegel selten reparaturbedürftig gewesen sein, die Bodenplatten der Tiegel sollen beispielsweise ein Jahr lang gehalten haben.

Dieser Prozeß stellte also die Kombination eines Abstich- und eines Blockverfahrens vor. Man versuchte das Abstechen durch längere Arbeitsperioden dadurch zu ermöglichen, daß man beim Schmelzprozeß daraufhin arbeitete, daß sich eine Kruste von unveränderter Beschickung mit etwas Schmelze an der Außenwand bildete und über die Schmelze an den Seiten gegen die Mitte zu ausdehnte, um in Umgebung der Abstichlöcher lockeres Material zu haben und während des Abstechens die Elektroden ruhig senken zu können, ehe daß noch unverändertes Material von oben her einbrach. Auch wurde die Bildung eines Lichtbogens möglichst vermieden, es wurde vielmehr angestrebt, den Strom durch die Schmelze zu leiten und hauptsächlich mit Widerstandsheizung zu arbeiten. Die etwas größeren Dimensionen der Öfen scheinen diese Arbeitsweise erleichtert zu haben; doch ist es nicht anzunehmen, daß sie ganz ohne Lichtbogenbildung gelang.

Auch in Schweden arbeitete man in ähnlichen Öfen mit Tiegeln eine Zeitlang auf Abstich, dann auf Blockbildung.

In allen diesen Tiegelöfen entsteht also gleich zu Anfang des Betriebes geschmolzenes Produkt, welches den Boden überdeckt, der als eine Elektrode dient und der Strom fließt vom da ab von der oberen Blockelektrode zu der Schmelze. Die Möglichkeit einer solchen Arbeitsweise ist dadurch gegeben, daß das geschmolzene Kalziumkarbid bei den herrschenden hohen Temperaturen stromleitend ist. Dank seiner geringen Wärmekapazität erstarzt dann das Karbid an der Oberfläche und an den Seiten und nur der innere Kern bleibt bis zum Ende im Schmelzfluß, die geringe Wärmeleitungsfähigkeit des Karbids wirkt dabei günstig, denn sie verringert die Wärmeverluste, verhindert vorzeitiges Einfrieren, hat freilich auch zur Folge, daß das völlige Erstarren und Auskühlen des Blockes ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt.

Das Nachfüllen von frischem Material wurde praktisch meist derart gehandhabt, daß man Beschickungsgemisch mit Schaufeln um den Lichtbogen häufte, sobald dieser frei zum Vorschein kam. Dieses „Zudecken“ des Lichtbogens wurde solange fortgesetzt, bis der Tiegel und meist auch bis der auf denselben aufgesetzte Rand und Trichter vollgefüllt war.

Diese Art von Tiegelöfen konnte nur in ziemlich kleinen Dimensionen ausgeführt werden, in welchen man einen Block von etwa 70—90 cm Starke erzeugte. Das Herausheben größerer Blöcke hatte wohl zu große Schwierigkeiten bereitet. Man konnte demgemäß nicht gut mehr wie 300 bis allerhochstens 500 HP auf eine Einheit wirken lassen. Um mit der üblichen Maschinenspannung zu arbeiten, schaltete man mehrere Tiegel in Serie, bei 200—220 Volt z. B. 5—7. Starke Stromschwankungen beim Ein- und

Ausschalten der Tiegel waren unvermeidlich. Die markantesten Nachteile dieser Arbeitsweise waren.

1. Schlechte Warmeausnutzung.

2 Schlechte Materialausnutzung (weil nur ein Teil des Beschickungsmaterials in geschmolzenes Produkt übergeführt werden konnte, der Rest aber nur teilweise wieder verwendbar war. Verluste infolge Verstaubens, Rauchens des Ofens, Verbrennung durch Luftzutritt usw.).

3 Starker Elektrodenverschleiß infolge schnellen Abbrandes

4. Umständliche Manipulation, welche viel manuelle Arbeit erforderte.

5. Nur in kleinen Einheiten ausführbar

6 Serienschaltung mehrerer Tiegel.

7. Häufige Reparaturen, insbesondere der unteren Stromanschlüsse.

8 Großer Raumbedarf.

Als Vorteile waren diesen Nachteilen die gute Qualität des erhaltenen Produktes entgegenzuhalten, die Sicherheit und Zuverlässigkeit der Arbeitsweise, die Verwendbarkeit unreinerer Ausgangsmateriale. Wo wenig Kraft zur Verfügung steht (300—400 HP) ist auch heute noch der Blockbetrieb der einzige mögliche

Die relativ niedrige Ofenspannung bei gleichzeitiger hoher Ampèrezahl war bei Anwendung von Wechselstrom ungünstig, weil die Phasenverschiebung hierdurch ziemlich groß wurde. Bei niederer Spannung (30—40) Volt, arbeitete der Ofen besser, aber die Energieausnutzung war geringer, um so geringer, je höhere Ampèrezahlen man zur Anwendung brachte — und dies stand anfangs auch einer Vergrößerung der Wechselstrom-Einheiten im Wege. Trotzdem wurde Wechselstrom bevorzugt. Bei hoherer Spannung (70—80 Volt) war zwar die Energieausnutzung eine bessere, dafür kam es leicht zu Überhitzungen, der Ofen rauchte und dampfte stark, und man litt unter der Staubplage

Die Hintereinanderschaltung mehrerer Ofen war so unbequem und beanspruchte die Maschinen infolge der unvermeidlichen Stromschwankungen so stark, daß sie sich nicht lange halten konnte. Beim Ausschalten schloß man die Tiegel erst kurz und löste den Kurzschluß erst wieder beim nächsten Einschalten, oder es wurden beim Ausschalten eines Tieges alle gleichzeitig in Serie geschalteten Ofen abgestellt, dann wieder angefahren. Die Stromleitungen, welche zum Ausschalten erforderlich waren, konnten ein gewisses nicht zu geringes Längenmaß nicht unterschreiten, was abermals bei Wechselstrom eine Verringerung der Phasenverschiebung erschwerte.

Um diesen Ubelstand wenigstens zu verringern, ging man dazu über, eine Serienschaltung von zwei Lichtbögen in einem Ofen zu vereinen. Statt einer vertikalen Elektrode verwendete man also deren zwei (Abo 114), ließ den Lichtbogen von der einen Elektrode zur Schmelze von dieser zu der zweiten Elektrode übergehen und umging dabei die untere Strom-

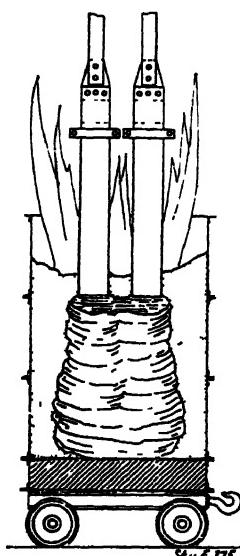


Abb. 114.

anklemmung am Boden, welche ohnedies im Betrieb soviel zu schaffen machte. Das einmal schon gebildete Karbid gelangte bald außerhalb des Bereiches der Stromlinien und bildete keinen nutzlos energieverwendenden Widerstand mehr.

Jede der beiden Elektroden war anfangs und noch durch lange Zeit separat aufgehängt und wurde, unabhängig von der anderen reguliert. Im Tiegel bildeten sich zunächst zwei Schmelzonen, welche sich erst im weiteren Verlauf der Operation vereinigten. Die hergestellten Blöcke waren größer wie bisher, aber ununiform und mit viel anhaftendem ungaren oder noch unveränderten Materialien behaftet, ihre weitere Manipulation war bei ihrem hohen Gewicht (etwa 1000 kg) nicht immer leicht und bequem. Im übrigen arbeiteten diese

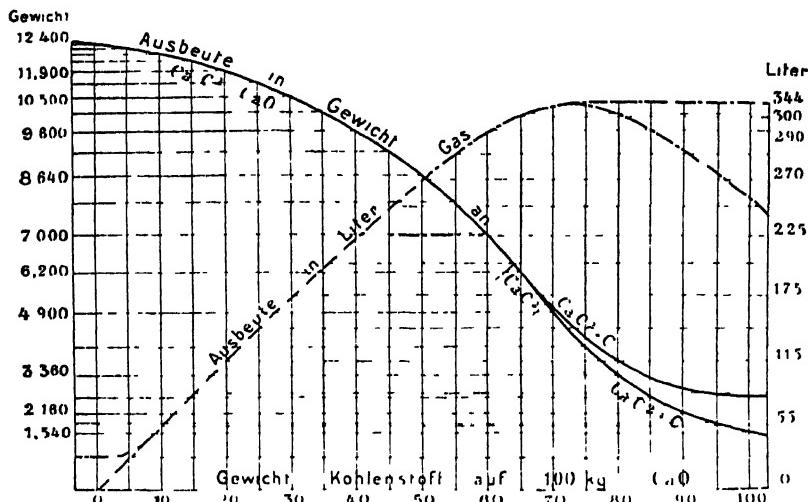


Abb. 115.

„Zwillingssolen“ gut, sie ermöglichten es, die Belastung der einzelnen Tiegel auf 500 HP zu erhöhen und bedeuteten unlaugbar einen, nicht unwesentlichen Fortschritt. Nach Conradi¹⁾ lieferte der Serienofen eine um 20 % höhere Ausbeute.

Zur Charakteristik des Blockbetriebes können die Mitteilungen herangezogen werden, welche Kellei beim 3. Azetylen-Kongreß in Paris im Jahre 1900 machte und deren Substrat in bestehendem Diagramm graphisch zusammengefaßt ist (Abb. 115). Auf der Abszisse sind die Teile Kohle angegeben, welche auf 100 Teile Kalk verwendet wurden. Theoretisch sollten rund 64 kg Kohle auf 100 kg Kalk kommen. Man sieht aus dem Diagramm (in welchem die Ordinate links die Kilogramme Kalziumkarbid angibt, welche in 24 KW-Stunden erzeugt wurden, die Ordinate rechts die Liter Azetylengas, welche aus je 1 kg des betreffenden, der gleichen Abszisse entsprechenden Kalziumkarbid-Sorte bei 15° und 760 mm gewonnen wurden und einen Maßstab für die Qualität des Karbids bilden), daß die erzielte Kalzium-

¹⁾ Eisen u. Stahl XXVIII, 743 (1908)

karbidmenge mit dem Kalkuberschluß wächst und um so geringer wird, je mehr Kohle man zufügt. Aber die Qualität des erzeugten Karbides ist, wie man der andern Kurve entnimmt, bei Anwendung überschüssigen Kalks eine viel geringere. Am günstigsten arbeitet man etwa mit 55—60 Teilen Kohle. Bei hoherem Kohlezuschlag wird zwar die Qualität des Karbids eine noch bessere (am besten bei etwa 72 Teilen Kohle) aber die Ausbeute an Karbid sinkt so rasch, daß das Gesamtergebnis stark darunter leidet. Die betreffenden Versuche wurden in (Meraner) Öfen mit 7500 Amp. und 30 Volt Herdspannung ausgeführt.

An Material wurden auf die Tonne Karbid verbraucht:

Koks oder Anthrazit	800—1000 kg
Kalk	1080—1200 „
Elektroden	40—70 „

Bei Anwendung von Holzkohle stieg der Kohlenverbrauch um 40—50 % hauptsächlich infolge des rascheren Abbrandes derselben.

Theoretisch sollten zur Erzeugung von 1000 kg CaC₂ 1438 kg Reaktionsgemisch erforderlich sein, die Zusammenstellung ergibt also, daß der Materialverlust 30—50 % betrug.

Der geringste Kraftaufwand, mit welchen man damals pro 1 kg Karbid zu rechnen hatte, betrug:

beim Abstichbetrieb	5.7 Kilowattstunden
beim Blockbetrieb	7 „

entspr einer maximalen Ausbeute von 1,54 t bzw 1,25 t Kalziumkarbid pro Kilowatt-Jahr

Die Kosten der Herstellung des Kalziumkarbids wurden damals für verschiedene Werke recht verschieden angegeben, sie sollen 1899 in Meran und am Niagara etwa 7/5 bis 8 Pfund pro Tonne, in andern Werken (z B in den Pyrenaen) bis zu 12 Pfund pro Tonne nach K e r s h a w betragen haben. Man wird aber wohl nicht weit fehlen, wenn man die damaligen durchschnittlichen Kosten mit etwa 200 Mk pro Tonne beziffert, wenn auch mit dieser Zahl nur die Großenordnung erfaßt werden kann.

b) Kontinuierlich arbeitende Öfen ohne Abstich.

Obgleich diese Ergebnisse immerhin dafür sprechen, daß die Karbidfabrikation um die Jahrhundertwende einen Ausbildungsgang besaß, der ein sicheres Arbeiten zuließ und gutes Produkt lieferte, bot die primitive Ofenarbeit noch lange nicht das Bild eines wohl durchgebildeten Verfahrens, und dies ließ das Bestreben nach Verbesserung und Vervollkommenung nicht zur Ruhe kommen, angestachelt wurde es noch durch die Karbid-Krise, welche im Jahre 1899 einsetzte und 1901 manche Betriebe dazu zwang, ihre Werke still zu legen.

Das Ziel der chemischen Technik und ganz besonders jener Fabrikationsmethoden, welche elektrische Energie als Fabrikationsfaktor zur Anwendung bringen, geht notwendigerweise dahin, jeden Prozeß, wenn nur möglich, kontinuierlich zu gestalten, weil man auf diesem Wege stets die höchste Ökonomie mit einfachster Arbeitsweise in größeren Aggregaten verbinden

kann. Bei der Herstellung fester Produkte, bei bloßem Reinigungs- oder Raffinationsverfahren gelingt es nicht immer, dieses Ziel zu erreichen, aber die Gewinnung flüssiger, schmelzflüssiger und gasförmiger Produkte läßt sich fast immer auf kontinuierlichem Wege am rationellsten durchführen.

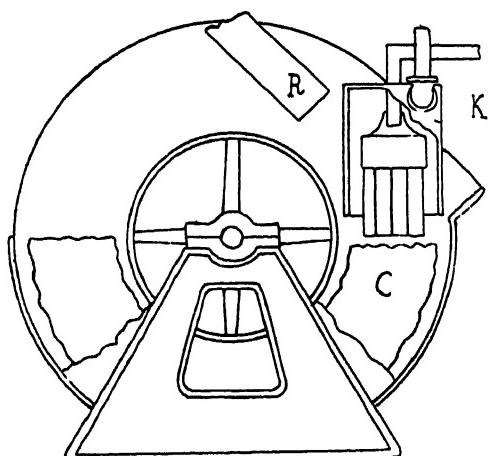


Abb. 116.

elektrode und dem Tiegelrand einen Ringspalt frei ließen¹⁾) durch welchen zwar Schmelze, aber keine festen Bestandteile durchtreten sollten u. a. m.

Von allen diesen Versuchen drang nur einer durch die Verwendung rotierender Öfen, welche den Blockbetrieb zu einem ununterbrochenen gestalten ließen, zwar doch nur ein Kompromiß bildeten, immerhin aber als ein nennenswerter Fortschritt anzusehen waren.

Einen derartigen, von H o r r y konstruierten Ofen²⁾ verwendete man lange in Amerika bei der Union Carbide Co mit gutem Erfolge. Der Ofen (Abb. 116) bietet den Anblick einer in breiten Trommel von 3,5 m Durchmesser, welche um eine horizontale Achse drehbar angeordnet ist. Eine konzentrische innere Trommelwand grenzt den äußeren, dadurch ringförmig werdenden Raum dieser Trommel als Arbeitsraum ab. Alle diese Ofenteile sind aus Eisen hergestellt. Während des Betriebes wird die Trommel durch Zahnradantrieb in langsame Drehung um ihre Horizontalachse versetzt, die sie eine ganze Umdrehung in etwa drei Tagen vollführen läßt.

Die sparsam gegeneinander aber zuerst vertikal eingesetzten Kohle-Elektroden sind 1 m lang und bestehen aus Bündeln von je 4 Stäben vom Querschnitt 10 · 10 cm. Der Strom fließt (wie bei den „Zwillingsöfen“ S 149f.) von der einen Elektrode zur Schmelze, von dieser zur zweiten Elektrode zurück. Die Regulierung findet, den bisherigen Anordnungen ungleich, nicht durch Stellung der einzelnen Elektroden statt, sondern durch Vor- oder Zurückrücken der Trommel mittels einer einfachen sinnreichen, selbsttätigen Vorrichtung, welche H o r r y patentiert worden

¹⁾ Siemens & Halske D. R P 97 406.

²⁾ D. R P. 98 974. U. S. A. Pat 597 880, 656 156, 657 736.

Bei der Kalziumkarbidfabrikation scheiterte dieses Bestreben zunächst an den Schwierigkeiten des Abstiches und da sich dieselben solange nicht beheben lassen wollten, versuchte man es zunächst, den Prozeß ohne Abstich ununterbrochen führen zu können, indem man die Apparatur zu diesem Zwecke abänderte. Man trachtete z. B. das Gemisch in ununterbrochener Bewegung durch den Lichtbogen zu führen, oder Tiegel zu verwenden, welche unten nicht ganz abgeschlossen wurden, sondern zwischen einer pilz- oder konusförmigen Boden-

ist¹⁾). Das Wesen dieser Reguliervorrichtung besteht darin, daß ein Zahnanztrieb auf einer Welle derart beweglich ist, daß es mit dem Zahnräder eines Rückantriebes oder eines Antriebes nach vorn (dieses Zahnräder ist auf der Abb. 117 zu sehen) in Eingriff gebracht werden kann. Steigt der Strom über eine gewisse Intensitätsgrenze, so rückt er den Zahnanztrieb in das Zahnräder ein, welche die Trommel weiterbewegt. Dadurch wird der Abstand der Elektroden von der Schmelze vergrößert, bis die normale Stromintensität wieder erreicht ist. Sobald dies erreicht ist, gleitet der Zahnanztrieb von selbst wieder zurück und die Trommel bleibt stehen. Sinkt umgekehrt die Stromstärke unter das gewollte Maß, so gelangt der Zahnanztrieb in das Zahnräder, welches eine ruckläufige Bewegung der Trommel auslöst, der Abstand der Elektroden von der Schmelze steigt dabei, bis der Zahnanztrieb bei Herstellung der normalen Stromstärke wieder außer Eingriff tritt und die Trommel ruhen läßt.

Außen läßt sich die Trommel, bzw. ihr ringförmiger Arbeitsraum durch eine Reihe einzelner Eisenplatten von 1 m Breite und ca. 30 cm Höhe abdecken, welche man leicht anklammern oder abnehmen kann, um den jeweiligen Arbeitsherd nach außen abzuschließen, oder zur Entfernung des erstarrten Karbids zu öffnen und zugänglich zu machen.

Die beiden Elektroden, durch welche Wechselstrom mit 110 Volt Spannung und ca. 1400—1800 Amp. Stromstärke geleitet wurde, hingen auf der absteigenden Seite der Ofentrommel in den Arbeitsherd hinab. Das Material wurde nur in dünner Schicht in Arbeit genommen und konnte deshalb in pulverförmigem Zustande von oben eingeführt werden. Die feststehenden Elektroden befanden sich dabei innerhalb dieses Einfullrohres, durch welche die Beschickung herabfiel und blieben dort gegen Luftzutritt und Abbrand besser geschützt als in den Tiegelofen.

Im Jahre 1903 waren 70 derartiger Öfen in der Union Carbide Co. in zwei parallelen Reihen aufgestellt und durch einen Mittelgang getrennt. Dem Mittelgang abgekehrt waren die sinkenden Halften der Trommeln angeordnet, in welchen die Karbidbildung vor sich ging, dem Mittelgang zugekehrt die aufwärts bewegten Schmalseiten, welche das feste, abgekühlte Karbid enthielten, das nun nach Abnehmen der einzelnen Eisenplatten bloßlag und mittels pneumatischer Meißel herausgebrochen wurde. Es war in der Regel von den Ofenwänden durch eine, etwa 4 cm dicke Schicht unveränderten, oder ungaren Materials getrennt, welches abgelöst und vom guten Produkt geschieden wurde.

Der Horry-Ofen²⁾ erlaubte also eine ununterbrochene Arbeit, er

¹⁾ U S A Pat 655 779, 656 156, D. R. P. 134 028.

²⁾ Die U. S. A. Pat von Morehead Nr. 664 333 (1900), 782 917 (1905) und das U. S. A. Pat 826 744 (1906) von Price behandeln die Entwicklung welche dieser Oten

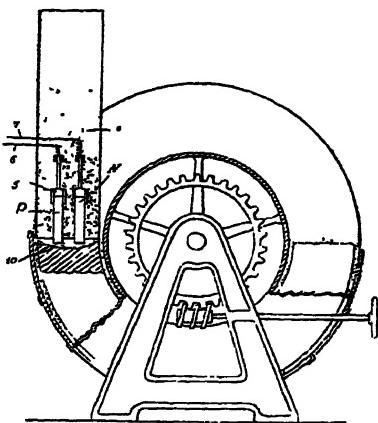


Abb. 117.

vermied den überflüssigen Hin- und Hertransport der fahrbaren Tiegel, er verringerte die Löhne, die Materialmengen, welche unter Warmeverlust angeheizt und dann erkalten lassen wurden, die Materialverluste durch ungares oder ungeschmolzenes Gut, das in dicker Schicht an den Blocken hing, den Elektrodenverschleiß durch Abbrand, weil die Elektroden nicht mehr in Arbeitspausen, noch glühend heiß, der Lufteinwirkung ausgesetzt wurden. Die automatische Stromregulierung vereinfachte nicht nur die Betriebsführung, sondern sie verbesserte die Stromausnutzung und ergab gleichmaßigeres Produkt.

Diese Vorteile waren bedeutend genug, den Ho i i y - Olen noch zu einer Zeit konkurrenzfähig zu machen, zu welcher der Blockbetrieb in Tiegelöfen schon nicht mehr mitkonnte.

c) Abstichbetrieb in einherdigen Öfen.

Denn nach und nach hatten die Erfahrungen, welche man nicht nur bei der Kalziumkarbidfabrikation, sondern auch bei verwandten Fabrikationen, wie Ferrosilizium usw gesammelt hatte, die Kenntnis des Ofenbetriebes

soweit heranreilen lassen, daß es endlich möglich wurde, den Abstichbetrieb allgemein einzuführen, welcher erst eine rationelle, ökonomischere Arbeit in sehr großen Einheiten zuließ.

Man hatte zunächst beim Betriebe der Zwillingsofen (s. S. 149) die Beobachtung gemacht, daß die höhere Belastung des Ofens eine leichtflüssigere Schmelze lieferte, welche besser für den Abstich geeignet war, man suchte gelegentlich die Wirkung dieser Verbesserung noch zu erhöhen, indem man die Elektrodenzahl

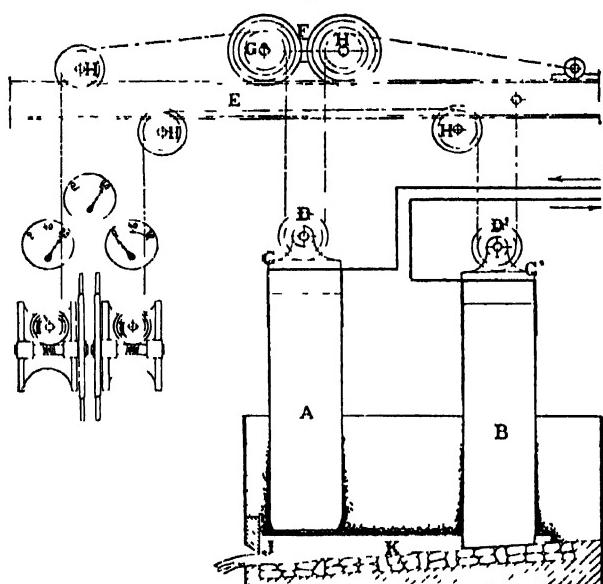


Abb. 118.

vermehrte. Schon früher hatte man es wohl versucht, den Abstich dadurch zu erleichtern, daß man das Material im Umgebung des Abstichloches durch elektrische Heizung zu schmelzen versuchte, indem man etwa nach Bingham¹⁾ eine Hilfselektrode aus Eisen oder Kohle mit der oberen Elektrode verband, an das Abstichloch ansetzte, welches mit der Bodenelektrode durch

in der Union Carbide Co einführte, desgleichen die U. S. A. Pat. 827 743, 827 744, 827 745, 855 476, 855 477, 886 856 (letztere betreffen schon Abstichöfen)

¹⁾ Brit. Pat. 4336 et 1906

die Schmelze und den Karbidpropfen in leitender Verbindung stand, um die Durchschmelzung des Abstichloches so zu bewirken, oder wenigstens zu unterstützen.

Den ersten Karbidofen mit unabhängiger Lichtbogenerhitzung für den Abstich scheint Keller konstruiert und angewendet zu haben. Die Herdsohle seines Ofens (Abb. 118) war, wie gewöhnlich mit Kohle (aber sonderbarweise mit Stuckkohle) ausgekleidet, die beiden vertikalen Elektroden A und B konnten mit Hilfe entsprechender Bewegungsvorrichtungen bis zur Berührung der Herdsohle gesenkt und unabhängig voneinander reguliert werden. Der Betrieb glich im allgemeinen demjenigen, welcher für den Blockbetrieb Norm geworden war mit dem wesentlichen Unterschiede, daß man es in der Hand hatte, die Temperatur der Schmelze durch Regulierung der einen Elektrode in unmittelbarer Nähe der Abstichöffnung zu beeinflussen, die Temperatur der Schmelze daselbst kurz vor dem Abstechen durch Bildung eines starkeren Lichtbogens hoher zu halten, um die erforderliche Leichtflüssigkeit an dieser Stelle zu erwirken.

Die Übung, welche man mittlerweile im Betriebe elektrischer Öfen erlangt hatte, führte zu dem Kunstgriff, das Ausfließen der Schmelze dadurch zu erleichtern, daß man 5—10 Minuten vor dem Abstechen aufhorte, das verbrauchte Beschickungsmaterial durch neues zu ergänzen, um die Temperatur der Schmelze hoher steigen zu lassen, sie durch und durch gar werden zu lassen und in leichtflüssigere Form überzuführen (s. dazu S. 141).

Diese Maßregeln mit einer an und für sich höheren Belastung des Ofens verbunden, welche die Flüssigerhaltung des Schmelzgutes auch bei Anwendung niedriger Spannung begünstigt, ein glatteres Durchschmelzen des Produktes bewirkt, die Auflösung der Verunreinigungen befordert und die Abscheidung derselben, oder die Bildung strengflüssiger Massen erschwert, ja überwindet, solange die Verunreinigungen eine praktische Grenze nicht überschreiten, machten das Wesen der ersten Verfahren aus, mit Hilfe deren es gelang den Abstichbetrieb einzuführen und die lange Zeit so gefürchteten Schwierigkeiten desselben endgültig zu überwinden.

Die ersten Öfen, derer man sich mit dieser Betriebsweise bediente, unterschieden sich nur wenig von den früher verwendeten. Nach den schwedischen Fabrik in Alby, welche als erste diese Anordnung beim Abstichbetriebe verwendete, nannte man sie Alby-Oten. Obgleich ihre Tiegel für Abstich eingerichtet waren, also für gewöhnlich stabil waren, stellte man sie nach wie vor auf ein Fahrgestell, teils aus alter Gewohnheit, teils weil sie doch von Zeit zu Zeit zwecks Reparatur herausgezogen werden mußten. Dies war besonders dort häufiger vonnöten, wo man nur mit einem Elektrodenblock arbeitete und den Tiegelboden noch als zweite Elektrode benutzte. Man verwendete einen Rost aus Stahlguß als Boden und überdeckte ihn mit aufgestampfter Teer-Kohlenmasse, darüber kam ein trichterförmiger Kasten aus Eisen mit feuerfester Auskleidung.

Um den Bodenanschluß dauerhafter zu machen, schloß man den Tiegel-

¹⁾ Diese Arbeitsweise erleichterte zwar das Abstechen, sie erwies sich für den angestrebten Zweck als nutzlich, sie ist aber an sich irrational und sie wurde später wieder verlassen, als man nicht mehr mit Abstichlöchern von blos 5—7 sondern von 20 cm Weite arbeitete.

boden später durch einen kompakten Kohlenblock ab, den man nach einer oder zwei Seiten über den Tiegelquerschnitt hinaus durch die Tiegelwand treten ließ, um den Stromanschluß direkt an die Kohle zu klemmen (Abb. 119). Außerdem suchte man ihn durch ein luftdichtes und feuerbeständiges Futter vor Angriff zu schützen. Eine andere, ebenfalls gute Konstruktion, be-

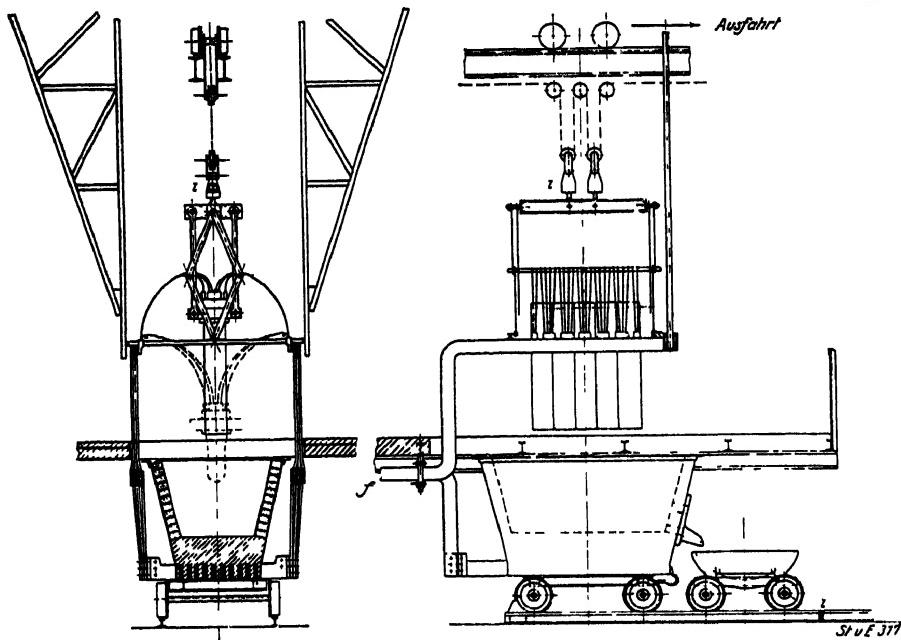


Abb. 119

stand darin, den Boden unten durch einen eisernen Kuhlmantel abschließen, durch welchen man Wasser durchleitete und an welchen man die Kabelschuhe unmittelbar anschließen konnte.

Diese Stromanschlüsse hielten viel besser stand und sie wurden bei der neuen Betriebsweise, bei welcher ein An- oder Abschalten doch selten notwendig geworden war, auch viel weniger stark beansprucht.

Im übrigen wurden die Öfen größer dimensioniert als bisher und auch hoher belastet. Die Belastung hielt sich in der ersten Zeit in den Grenzen von 400—800 HP pro Ofen, allmählich ging man dazu über größere Öfen zu bauen, als man die Erfahrung machte, daß diese noch günstiger arbeiteten und steigerte die Belastung der Einheit auf 1200—1500 HP.

Alle derartigen Öfen hatten nur einen Heid und wurden mit Emphasenstrom betrieben. Sie wurden von Zeit zu Zeit in einen fahrbaren Kessel abgestochen, welchen man an die Öfen heranführte und dessen Inhalt man dann ähnlich bearbeitete, wie früher den im Ofen erschmolzenen Block.

Auch heute durfte man einherdige Öfen für Emphasenstrom kaum in größeren Dimensionen bauen als für 1500 HP, bei Serien-Schaltung bis ca. 3000 HP.

Bis zum Jahre 1904 beherrschte der Blockbetrieb noch die ganze Karbidindustrie. Von diesem Jahre ab begann aber eine Fabrik nach der andern zum Abstichbetrieb überzugehen; denn als eine, dann mehrere Fabriken damit anfingen, mußten die andern alle nachfolgen, weil der Betrieb wesentlich vereinfacht und also verbilligt wurde. Die Lohnkosten wurden etwa auf die Hälfte herabgedrückt, der Materialverbrauch sank, die Kraftersparnis war erheblich, Reparaturen wurden seltener, auch der Elektrodenverschleiß durch Abbrand wurde geringer usw. Man kann den Umfang der Ersparnisse, welche durch den Übergang zu dieser Arbeitsweise ermöglicht wurden auf rund 30 Mk pro Tonne Kalziumkarbid schätzen, das sind also auf rund 15—20 % der Gesamtkosten. Durch die Verwendung etwas größerer Einheiten mit hoherer Belastung wurde der Raumbedarf der Öfen bei gleicher Produktion geringer, die Leistungsfähigkeit der Fabriken konnte ohne Vergrößerung der Baulichkeit erhöht werden.

d) Mehrherige Öfen mit Abstich.

Wenn es auch schon 1900 klar zu Tage lag, daß eine wesentliche Verbesserung des Karbidbetriebes nur dann möglich sein würde, wenn man die Öfen vergrößerte, mußten erst mannigfache Erfahrungen lehren, auf welche Art diese Aufgabe zu lösen war, wie denn der Fortschritt der Karbidindustrie deshalb nur ganz langsam und schrittweise vor sich ging, weil man nicht etwa neue Ideen brauchte, an denen es gefehlt hatte, wohl aber, weil es noch an jeder Erfahrung im Betriebe elektrischer Öfen fehlte, die eben ein Novum waren. Rückblickend mag es überraschen, daß der Abstichofen, wie er nach so langen Bemühungen endlich in den ersten Jahren des zwanzigsten Jahrhunderts für die Karbidfabrikation verwendet wurde, kaum eine neue Idee zum Ausdruck brachte, welche nicht schon in der allerersten Konstruktion des Siemens- oder Willson-Ofens enthalten war und doch wiewiel Arbeit und Intelligenz war dazu notig gewesen, das mit 500 KW auszuführen, was spielend mit einem KW gelungen war!

Nun es aber gelungen war den Abstichbetrieb einzuführen, größere Einheiten herzustellen und in Betrieb zu halten, sah man sich doch bald wieder vor eine praktische Grenze bei der Vergrößerung des Ofens gestellt, die man

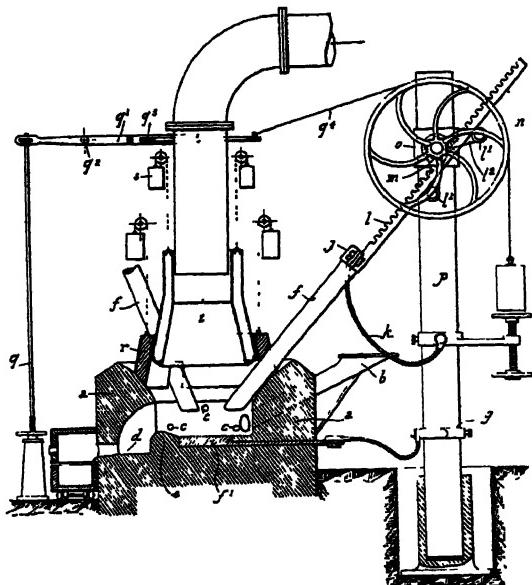


Abb. 120

am ehesten zu überschreiten hoffte, indem man mehrere Heizherde in einem Ofen vereinigte. Den ersten Schritt dazu hatte man ja schon bei Konstruktion von Zwillingsofen mit Serienschaltung getan (s. S. 1491.), welche eigentlich als



Abb 121 Carbidoofen von S & H

zweiherdige Öfen anzusehen sind und die erzielten Erfolge waren gute gewesen. Einen Schritt weiter ging Bertholus schon im Jahre 1902 in Bellégardé (Frankreich) indem er drei Elektroden und drei Heizherde in einem

Ofen vereinigte, welchen er mit Dreiphasenstrom betrieb (Abb. 120, auf welcher freilich nur 2 der 3 Elektroden sichtbar sind). Es gelang dadurch eine Belastung von 1500 HP in einem Ofen zur Wirkung zu bringen (also etwa 500 HP pro Herd) und das war für damals schon viel! Wenn man mit diesem Ofen noch keinen durchschlagenden Erfolg erzielte, so lag dies daran, daß eine noch dickere Karbidschicht als bisher für den Abstich durchzustechen war, und daß der Abstich damals doch noch nicht genugend durchgebildet war.

Aber derartige Schwierigkeiten konnten die notwendige Entwicklung jetzt nicht mehr aufhalten und so wurden diese Versuche zwei Jahre später in Jajce mit einem 4000 HP-Ofen und dann an mehreren anderen Stellen wieder aufgenommen und sie führten denn bald auch zu der schließlichen Ausbildung, welche der Karbidofen etwa um 1907 endlich erlangte und welche auch heute noch allgemeine Norm bei seinem Bau und seinem Betriebe bildet.

Beim Übergange von einherdigen zu mehrherdigen Öfen sah man sich, besonders dann, wenn man den Bodenanschluß aufließ und mit Dreiphasenstrom und drei Elektrodenblocken arbeitete vor die neue Schwierigkeit gestellt, daß eine bedeutende Stromstreuung auftrat. Der Heizstrom, der nicht mehr zwangsläufig zum Ofenboden geführt wurde, verhinderte es oft nicht, daß der Ofeninhalt und speziell in der Bodenzone ausfroren. Diese unfreiwillige Blockbildung erschwerte aber wieder den Abstich, der ohnedies durch dickere Materialschichten geführt werden mußte. Der Strom ging vorzugsweise durch die Karbidbrücken über, die sich zwischen den Elektroden bildeten, welche man anfangs zur Konzentrierung der Erhitzung glaubte, nahe aneinanderrücken zu sollen, und der Rest, welcher sich auf den ganzen Ofen und dessen Wände verteilte, hatte nicht mehr genugende Intensität und wirkte nicht am richtigen Orte. Gerade bei der Anordnung, von der man erwartet hatte, daß sie die Blockbildung erschweren würde, fror der Ofen besonders leicht ein. Erst als man die Elektroden auseinanderrückte und den Strom dadurch zwang, durch größere Materialzwischenräume von einer Elektrode zur andern zu fließen, gelang der Schmelzprozeß besser, aber die Beobachtung dieser einen Maßregel genügt nicht allein. Nach W. Conrad, welcher die Entwicklung der Karbid- und Ferrosiliziumöfen in dieser Zeit aktiv und erfolgreich mitmachte, sind für den klaglosen Betrieb großer Öfen in erster Linie folgende Grundsätze zu beobachten¹⁾.

I Die Elektroden müssen sich von der sie umgebenden Ofenbeschickung frei brennen. Unter „Freibrennen“ wird das Weichschmelzen und Verdampfen der die Elektrode unmittelbar beruhrenden Materiale verstanden. Die Elektrode umgibt sich dabei mit einem einige Millimeter dicken Gasmantel, welcher an ihr haftet.

Dieses Freibrennen ist notwendig, weil alle Materiale bei den in Betracht kommenden Temperaturen leitend werden, Koks, auch Holzkohle, Kalk, ja die Ofenwände erlangen eine Leitfähigkeit, welche von derjenigen der künstlichen Kohlen nicht mehr weit entfernt ist. Werden die Elektroden eng vom Beschickungsmaterial umgeben, so sinkt die Spannung mit steigender Temperatur, zugleich breitet sich der Strom über immer weitere Querschnitte des Ofens aus und durchströmt schließlich die glühend gewordenen Wände

¹⁾ Eisen u. Stahl XXVIII, 793 (1908).

ebenso wie die Beschickung. Die Konzentrierung der Energie auf den Ofenherd geht verloren, der Bestand des Ofens wird gefährdet und der Betrieb muß unterbrochen werden.

Ein Dauerbetrieb ist also nur möglich, wenn es gelingt, die Stromleitung in einem stabilen Zustand zu erhalten und das ist wieder nur möglich, wenn sich die Elektroden zu gut leitende Massen durch „Freibrennen“ vom Leibe halten und sich mit einer Gasschicht umgeben, welche den größten Teil der Ofenspannung aufzehrt. Dieser Dampfmantel bildet dann den eigentlichen Reaktionsherd und ermöglicht die Aufrechterhaltung stabiler Zustände.

Alle Systeme, bei welchen hingegen die Ofencharge auf die Elektroden drückt, verstößen gegen diesen Grundsatz, das „Decken“ der Elektroden, welches in kleinen Öfen gut war (s. S. 148) schließt eine glatte Produktion im großen Ofen ganz besonders dann aus, wenn man ohne Bodenanschluß arbeitet.

2. Das haltbarste Ofenfutter entsteht durch Erstarren und Verschlacken der geschmolzenen Ofenbeschickung, zum Schutze der Ofenwände ist eine ausreichende Kühlung erforderlich

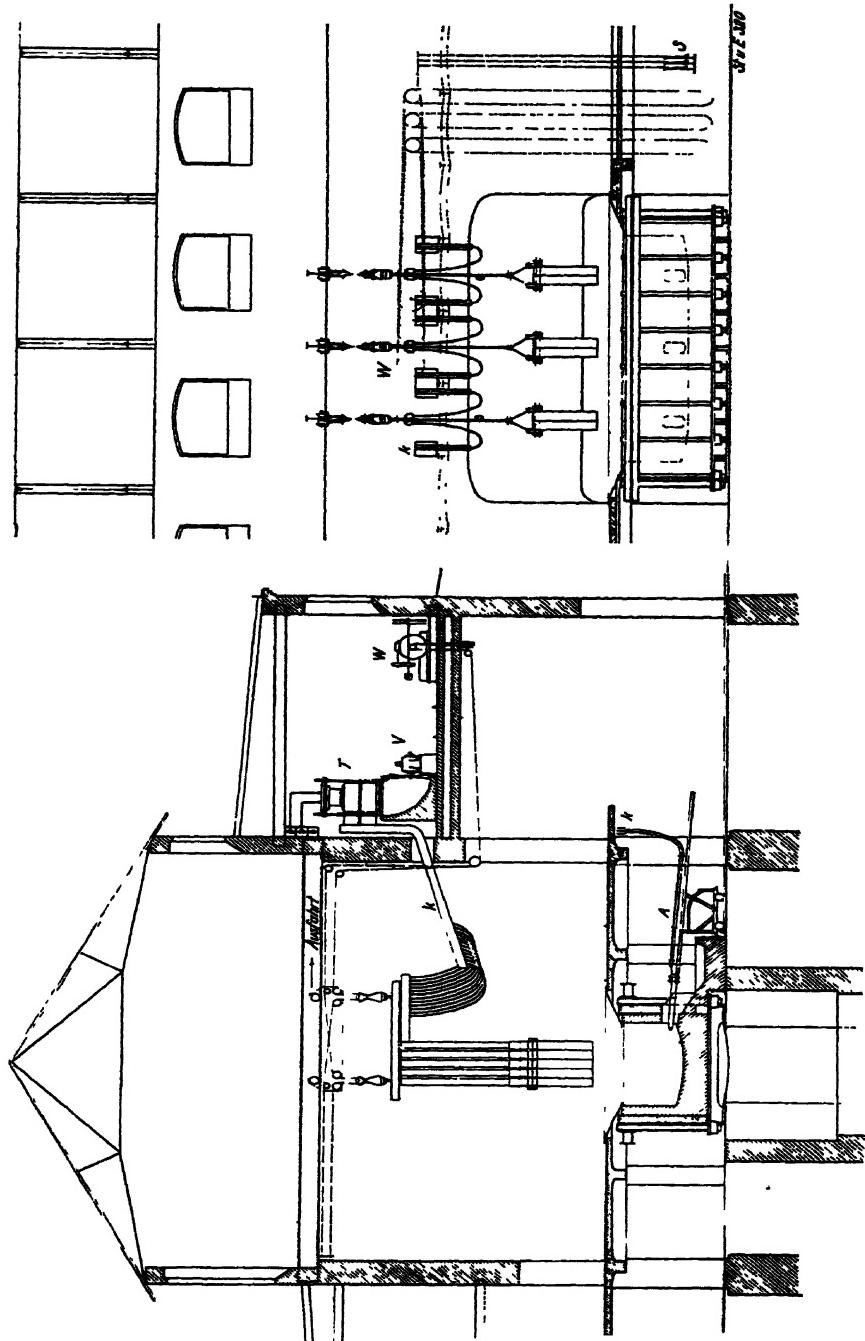
Um dieses Postulat zu erfüllen, muß der Heizheiz durch eine genugend große, mit Beschickungsmaterial ausgefüllte Distanz von den Ofenwänden entfernt gehalten werden. Praktisch hat es sich ergeben, daß selbst in den größten Öfen die Wand genugend kuhl bleibt, wenn sie durch eine rund 1 m starke Schicht vom Herd getrennt ist. Dazu braucht man nur die Öfen richtig, d. h. weit genug zu dimensionieren. Allerdings ließ sich dies erst verwirklichen, als das Abstechen schon so gut durchgebildet war, daß man das Abstichloch ohne erhebliche Schwierigkeiten durch so dicke Materialschichten führen konnte. Dies gelang z. B. dadurch, daß man an das Ende einer 6 m langen Abstichstange eine Abstichelektrode montierte, durch welche man beim Abstechen einen mächtigen Teilstrom durchsandte (100 HP und selbst darüber!) man konnte, wenn man diese Elektrode an starke Kabel schloß, einen halben Meter dicke Karbid- und Schlackenschichten in 20 Minuten durchschmelzen. In kleinen Öfen wäre eine solche Kraftverzweigung kaum möglich gewesen, in großen Öfen konnte man aber den Betrieb auch während der starken Stromentnahme für den Abstich dauernd und ruhig aufrechterhalten. Die Abb. 122 zeigt eine solche Drehstrom-Ofenanlage für 4000—6000 Kilowatt.

Selbst in Entfernung von 1 m vom Ofenherd sind aber die Wände noch zu kuhlen. Eine Wasserkühlung ist beim Karbidbetrieb wegen der Gefahr einer Azetylenbildung zu gefährlich, glücklicherweise reicht die zirkulierende Luft vollkommen zur Kühlung aus, wenn man den Ofen nur frei genug aufstellt, sie kann noch durch Panzerung des Ofens mit Eisenblech wirksamer gemacht werden.

3. Der Bodenanschluß ist womöglich zu vermeiden, weil er stets einen schwachen Punkt der Konstruktion bildet

Diesen letzten Grundsatz, welchen Conrad (l. c.) aufstellt, haben die schwedischen und italienischen Fabriken, welche noch immer auch mit Mehrphasenstrom vorwiegend an den Bodenanschluß halten (sei es, daß sie mit Dreiecksschaltung und 2 Herden oder mit Sternschaltung 3 Herden und einer Nullverbindung arbeiten s. S. 25 f und Abb. 35, 37) nicht befolgt. Für den Boden-

Vib 122 Dreiphasen Ofen mit Abstichelektrode A



anschluß läßt sich allerdings ins Feld führen, daß die Verbesserung seiner Konstruktion, die Verwendung von Wasserkühlung (in einem geschlossenen Eisenmantel ohne Gefahr einer Azetylenbildung) oder eines unten luftgekühlten Bodens, seine Empfindlichkeit verringert hat und daß man deshalb nicht auf die gunstige Wirkung zu verzichten braucht, welche ein Bodenanschluß immerhin auf die Wärmeverteilung im Ofen ausübt, der speziell die Blockbildungsgefahr in den Bodenregionen verringert.

Diese Blockbildung kann aber keine ernste Gefahr mehr bedeuten, seitdem Helfenstein gezeigt hat, daß man den Ofen nicht unbedingt beim Abstichloch abzustechen braucht, daß man ihn vielmehr in beliebiger Höhe

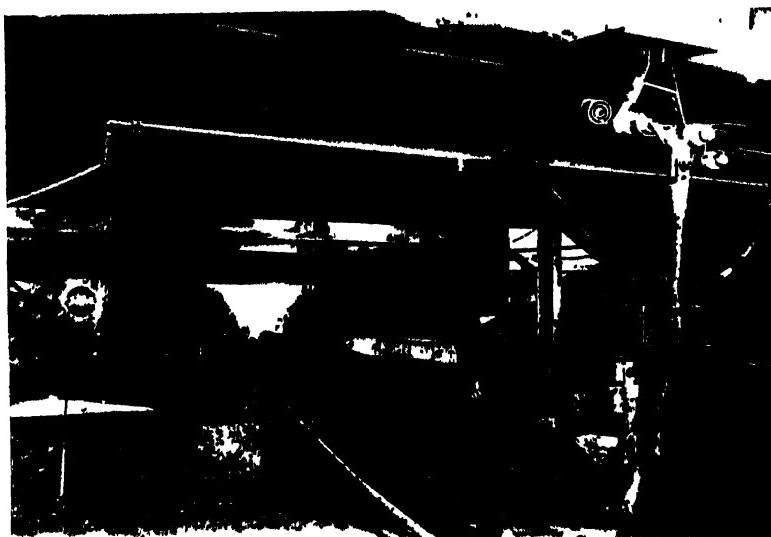


Abb. 123 Heranführen der Abstich-Elektrode.

anbohren kann. Mit großer elektrischer Kraftentladung kann man nämlich mit einer Hilfselektrode an irgend einer Stelle der Karbidbrust in kurtester Zeit ein Loch von viel größerer Weite durchbrennen, als man es bisher für den Abstich (6—7 cm) verwendete. Die ausgesuchte Zone des Ofens, welche in dem Zwischenraum vom Olenboden bis nahe zur oberen Schachtkante gewählt werden kann, wird dazu von Ziegelmassen freigelegt und für den Abstich bereit gehalten. Bei etwa eingetretener Blockbildung in Bodennähe braucht die Zone nur etwas höher gewählt zu werden, um den über dem Block liegenden Karbidsumpf abfließen zu lassen. Senken sich dann die Elektroden beim Abstechen wieder, so taut auch der Karbidblock wieder auf.

Die Hilfselektrode brannte an offener Karbidbrust in beliebiger Höhe des Herdes Locher von 15—20 cm Durchmesser in das feste Material. Mit einem Stromaufwand von 2000—4000 Amp bei 50—60 Volt konnte man ein solches Loch in 2—5 Minuten 30—40 cm tief führen und durch dasselbe den flüssigen Inhalt, ob er nun in Bonennähe oder hoch lag, ob er nun leichtflüssig oder

breiformig war, zum Abfließen bringen. Durch eine so große Ausflußöffnung kann eben selbst noch breiformiges und verschlacktes Material austreten, besonders wenn man seinen Austritt noch durch Nachhelfen mit Stangen unterstützen kann.

Mit dieser Methode kann man dem Eintritt jeder Störung zuvorkommen und kann jederzeit Ofeninhalt und Ofenzustand prüfen ohne mehr auf bloße Mutmaßungen angewiesen zu sein.

Zum Abstich kann der Strom einer beliebigen der drei Phasen verwendet werden; da Ofenwand und Ofenboden mit der Karbidwand elektrisch einen Nullpunkt bilden, und da diese Abstichvorrichtung in bezug auf ihre Mani-

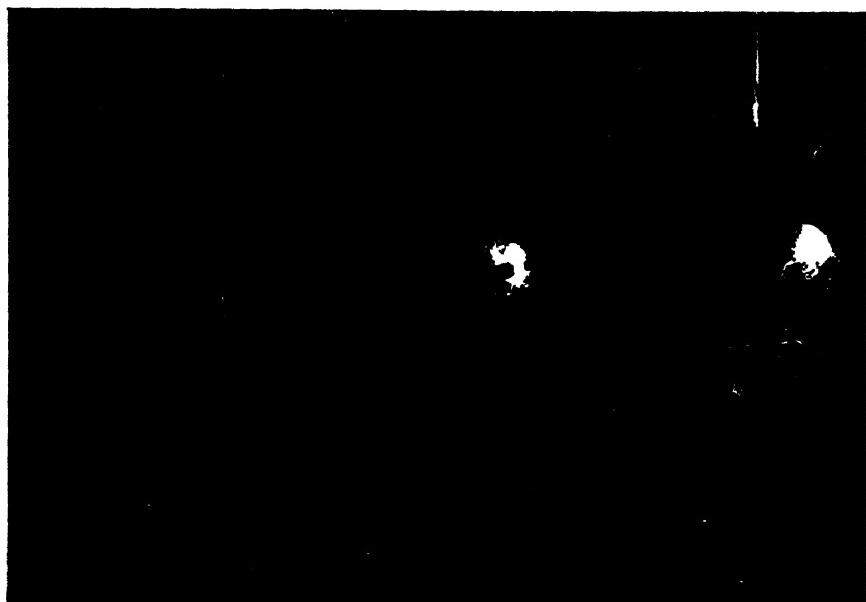


Abb 124 Abstechen

pulierungsfähigkeit apparativ gut durchgebildet worden ist, wird ihre Anwendung technisch nicht schwierig. Beim Abstechen verbraucht man allerdings etwa 1—2 kg Elektrodenkohle (denn nur Kohleelektroden sind als Hilfselektroden für so hohe Strome zu verwenden) pro Tonne abgestochenen Karbids und der Kraftverbrauch, welcher bei diesem Abstich erforderlich ist, spielt zwar keine sehr große Rolle, wenn man diese Operation an großen, oder sehr großen Öfen vornimmt, bei kleineren Öfen von etwa 1000—1500 HP sinkt aber die Herdbelastung durch Entnahme von 200—300 HP für den Abstich doch so weit, daß diese Methode erst nicht ohne weiteres ausführbar ist. Auch in großen Öfen wendet man sie heute nur mehr dann an, wenn es gar nicht anders geht, oder wenn ernste Störungen befürchtet werden. Nur zu Beginn der Verwendung sehr großer Dreiphasenöfen wurde sie regelmäßig

angewendet, als man den Betrieb noch nicht so sicher zu führen wußte, daß die Blockbildung vermieden wurde. Und da hat die Gewahr, welche sie gab, daß der Betrieb sich durch Abstich auch bei Blockbildung aufrechterhalten läßt, denn auch mit zur rascheren Entwicklung der großen Dreiphasenöfen das ihrige beigetragen.



Abb. 125 Abstechen eines ähnlichen Ferro-Silicium-Ofens

e) Die Praxis des modernen Karbido®-enbetriebes.

Nun der Dauerbetrieb großer Öfen keine überwindlichen Schwierigkeiten mehr bot, konnte man schrittweise daran gehen, die Öfen weiter zu vergrößern, dem 4000 HP-Ofen folgten bald solche mit 6000, 8000 ja 10 - 12000 HP-Kapazität mit einer Einzelherdbelastung von 3 - 4000 HP (also der doppelten bis dreifachen der höchsten bisherigen) und diese Entwicklung nahm nun mehr etwa drei Jahre Zeit im Anspruch. Prinzipielle Fragen gab es ja keine mehr zu lösen, die Entwicklung lag in der Ausbildung der Betriebsweise und der Durchbildung der Details, welchetreihlich von großer Bedeutung war, aber doch keine allzu schwierigen Probleme mehr bot, die man, nun man im Dauerbetriebe elektrischer Öfen Übung erlangt hatte und erfahren war, mehr bald zu lösen verstanden hatte.

Mit der Einzelherdbelastung von 3 - 4000 HP durfte man aber eine Grenze erreicht haben, deren Überschreitung kaum mehr wesentliche Vorteile zu bringen verspricht. Die Vergrößerung der Ofenkapazität sucht man denn auch nicht mehr durch Erhöhung der Herdbelastung, sondern durch Vermehrung der Herdanzahl in einem Ofen zu erreichen und baut beispielsweise 24 ooppterige Öfen mit sechs Herden durch Vereinigung zweier Dreiphasenaggregate in einem Ofen.

Diese so umfangreiche Vergrößerung der Einheiten stellte gewisse neue

Anforderungen an den Bau und die Konstruktion der Ofen, Elektroden, Stromzuführungen usw. Es ging nicht mehr gut an, so große Öfen offen zu lassen, wie seinerzeit die Tiegel der 500—1000 HP-Ofen. Das Eintragen von Beschickungsmaterial am offenen Ofen durch Hand mittels Schaufeln war nicht nur wegen der Dimensionen und der Materialmengen, welche jetzt zu bewältigen waren, undurchführbar geworden, sondern auch wegen der unerträglichen Hitze über dem Ofen. Für die Ableitung des nunmehr in so ungeheuren Mengen aus einem Ofen entwickelten Kohlenoxydgaes mußten Vorkehrungen getroffen werden usw.

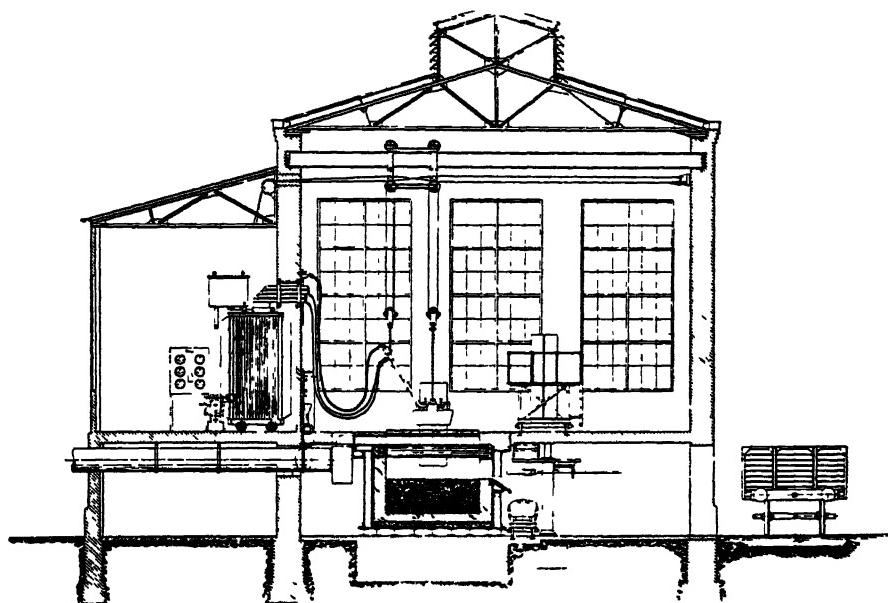


Abb 126

Die Beobachtung dieser Erfordernisse hat zur Aufstellung allgemein Richtlinien geführt, welche im folgenden nur in ihren Umrissen dargelegt werden können.

Geht man zunächst vom Transformator aus, so stellt die Erfüllung der gunstigsten Bedingungen für seine Aufstellung, nämlich möglichst geringe Entfernung vom Ofen, damit möglichst kurze Sekundärleitungen Verwendung finden können, ohne daß der Transformator durch Hitze Staub usw. geschädigt werde und ohne, daß er bei den Manipulationen am Ofen im Wege stehe, eine Aufgabe, deren Lösung praktisch von Wichtigkeit ist. Am besten gelang sie wohl durch erhöhte Aufstellung des Transformators auf einer abgetrennten Buhne knapp neben den Ofen (s. Abb 122 S 161, Abb 126). Bei Gleichstrom läßt sich der Generator nicht so nahe zum Ofen anordnen.

Vom Transformator weg führen nun die Leitungen den niedergespannten Strom von großer Intensität zum Ofen. Als Leitungsmaterial

kommt wohl nur Kupfer in Form isolierter¹⁾ biegsamer Kabel mehr in Frage, da sich Aluminiumleitungen im allgemeinen bei der Karbidfabrikation nicht bewährt haben. Die Leitungen müssen biegsam genug sein, um ein Heben und Senken der Elektroden zuzulassen. Um die Dimensionen dieser Kabel richtig abschätzen zu können, muß man sich vor Augen halten, daß ein Herd, welcher bloß mit 400 HP belastet ist, bei einer Herdspannung von etwa 75 Volt 40 000 Amp. aufnimmt. Da nun Kupferleitungen mit etwa 1—2 Amp. pro qmm belastet werden können, ist ein Gesamtkupferquerschnitt von

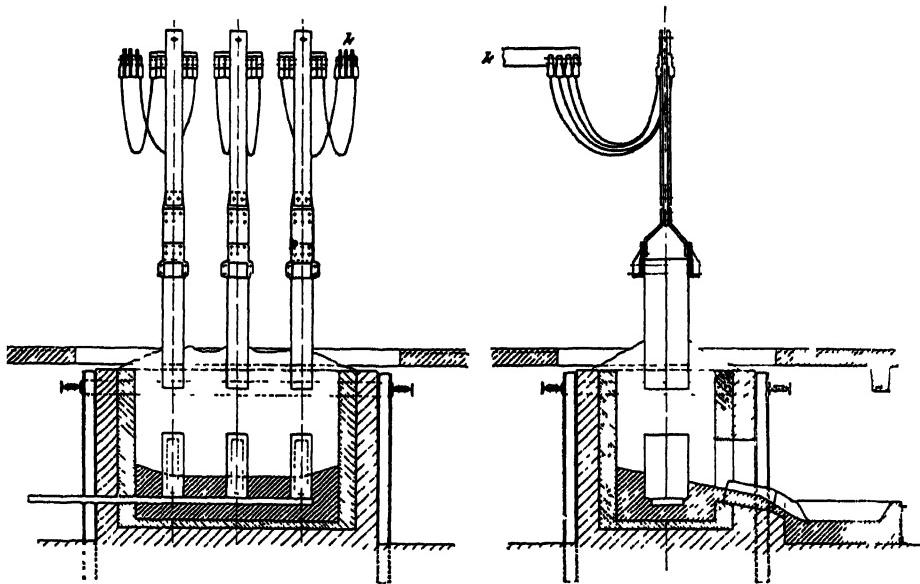


Abb. 127

Abb. 128

200—400 Quadratzentimeter¹⁾ für jede Zuleitung erforderlich, welcher nur in einer größeren Anzahl, nahezu atmäcker, biegsame Kabel vereinigt werden kann

An kleineren Öfen für 1000—1500 HP, welche bei einheitlicher Anordnung mit starken Kabelzuführungen ausgerüstet wurden, glaubte man die so schweren Kabel durch Trägerstutzen zu müssen (s. Abb. 119), aber die Isolierung der Kabel wurde beim Heben und Senken der Elektroden auf den Auflageflächen abgescheuert und so führt man jetzt allgemein die Kabel frei-hangend von einer Anschlußstelle zur andern.

Es hat sich in der Praxis nicht als zweckmäßig erwiesen, die Leitungen durch biegsame Kabel bis zu den Elektrodenkopfen zu führen (wie etwa auf Abb. 113), bedeutend zweckmäßiger ist es vielmehr über dem Ofen Leitungsschienen zu verwenden, welche die Verbindung mit den Elektrodenkopfen herstellen. Die Zuleitung der Kabel, die Stromanschlüsse derselben, befinden

¹⁾ Die Hitze über dem Ofen, die Staubentwicklung usw. schreiben die Verwendung bester Isolationsmaterialien dazu vor

sich dann am Ende dieser Schienen auf der Seite (s. Abb. 122), sie können bequem angeklemmt oder gelöst werden, sind keiner solchen Hitze ausgesetzt usw.

Für unbeweglich angeordnete Sekundärleitungen (also etwa bei Bodenanschlüssen) wählt man natürlich an Stelle der teuren Kabel flache Kupferschienen von 7—20 mm Starke in der erforderlichen Breite und stellt sie vorzugsweise hochkant auf.

Zur Verringerung der Selbstinduktion kann die Hin- und Rückleitung verdrillt werden. So sind Anordnungen ausgeführt worden, bei welchen die vom Transformator kommenden verdrillt geführten Leitungen sich erst unmittelbar vor dem Ofen in einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast teilen. Der nach unten geführte Ast wird an den Ofenboden geschlossen, der nach oben laufende Ast dient zum Anschluß der Elektroden.

Mindestens ebensowichtig ist es, darauf Bedacht zu nehmen, daß die Selbstinduktion nicht dadurch, daß man die Leitungen durch Eisen- oder Metallkreise führt, noch erhöht wird, und im übrigen die Stromleitungen derart nebeneinander zulegen, daß die Selbstinduktion nur ein Minimum erreicht. Bei einer Entfernung von weniger als 15 m von den Transformatorpolen zu den Anschlußstellen (Elektrodenkopf) ist das Verdrillen der Leitungen nicht unbedingt notwendig, weil es erst bei längeren Leitungen wesentliche Vorteile bietet. praktisch kommt man aber bei zweckgemaßer Disposition meist mit Kabellängen von 12—15 m aus.

Alle leitenden, vor allem also alle Metallkörper im Raume werden zu Trägern induzierter vagabundierender Strome; da dieselben aber nur geringe Voltzahl haben, können sie der Bedienungsmannschaft nicht gefährlich werden. Bedenklicher wird dies nur, wenn es dazu kommt, daß Drahtseile, Eisenketten usw. bei einiger Unachtsamkeit durch induzierte vagabundierende Strome bis zur Rotglut erhitzt werden und Lasten nicht mehr tragen können, welche man an sie hängt wie dies tatsächlich vorgekommen ist.

Um den induktiven Abfall längerer Leitungen, welche man unmöglich bis knapp an den Ofen gut verdrillt heranführen kann und bei denen die Kurzschlußgefahr einen Minimalabstand nicht zu unterschreiten gestattet, auf ein wirtschaftliches Maß herabzudrücken, verwendet die Bosnische Elektrizitäts A-G¹⁾ sogenannte „Einflußleitungen“ welche sich den Verbrauchsleitungen gegenüber etwa so verhalten, wie die Sekundärwicklung zur Primärwicklung eines Transformators. Diese Einflußleitungen werden neben den Verbrauchstromleitungen verlegt, umschließen die überwiegende Mehrzahl der den Verbrauchsleitungen zugeordneten Kraftlinienwege und führen Strome, welche eine Entwicklung des magnetischen Feldes hindern.

Die verschiedenen Arten des Elektrodenan schlusses bzw. der Elektrodenfassungen selbst sind bereits in der Einleitung S 23 besprochen worden. Die große Zahl (ca 50) der verschiedenen in Gebrauch stehenden Fassungen bilden für die Elektrodenfabriken eine große Plage. Beim Karbidbetrieb werden fast durchgehend wassergekühlte Elektroden

¹⁾ D. R. P. 292 109

köpfe verwendet, die Kontaktflächen wählt man so groß, daß die Normalbelastung etwa 4–6 Amp pro qcm beträgt und niemals über 7–8 Amp. hinausgehen kann. Die Berührungsflächen müssen also sehr groß sein, wie denn auch die Elektroden sehr große Dimensionen besitzen.

Die richtige Elektrodenbelastung bildet bei der Führung des Karbidbetriebes eine wichtige Rolle. Eine obere Grenze ist für sie durch die Stromdichte gegeben, bei welcher die Elektroden rotglühend werden (dies ist bei Stromdichten von etwa 7–8 Amp pro Quadratzentimeter Elektrodenquerschnitt der Fall), eine untere Grenze durch die Minimaltemperatur, welche im Öl hergestellt werden muß. Diese beträgt etwa 1800 bis 2200 Grad und läßt sich in größeren Ölen mit Elektrodenbelastungen von mindestens 1–2 Amp pro qcm aufrechthalten. Zwischen diesen äußeren, durch die Eigenart des Prozesses bzw. das Material der Elektroden gegebenen Grenzen liegt ein ziemlich weiter Spielraum und es hängt u.a. von den Maßverhältnissen des Öls, dem Abstande der Elektroden voneinander u.a.m ab, welche Elektrodenbelastung im Einzelfalle die günstigste ist. Denn ein Stromdurchgang findet nicht nur zwischen Elektrode und Ölbad statt, er dehnt sich vielmehr auf alle umliegenden Materialmassen aus. Die Streuung der Stromlinien ist bei hohen Elektrodenstromdichten geringer als bei kleinen Stromdichten, letztere begünstigen aber die Blockbildung und führen oft zur Herstellung halbgarer Produkte.

Im allgemeinen kann man um so höher mit der Strombelastung der Elektroden gehen, je höhere Spannungen man anwendet, und, da Stromintensität und Spannung miteinander steigen und fallen, kann man die Belastung eines und desselben Öls innerhalb weiterer Grenzen variieren, ohne die Größe der Elektroden andern zu müssen, was bei wechselnder Kraft usw. die Arbeit wesentlich erleichtert.

Niedrigere Spannung erleichtert das ruhige Arbeiten, schont die Elektroden und erfordert einen geringeren Materialaufwand, wie die Arbeit mit höherer Spannung, welche die Elektroden starker beansprucht, größere Materialverluste und unruhigere, etwas schwankende Verhältnisse im Öl herbeiführt, aber eine intensivere Ausnutzung des Öls unter der methodisch günstigen Bedingung einer starken Herdbelastung zuläßt.

Die niedrigsten Spannungen, welche zur Anwendung kommen, sind 30–40 Volt, die höchsten 80–90 Volt, der verhältnismäßige Spielraum ist kein wesentlich anderer, wie derjenige der Elektrodenbelastungen. In der Regel bevorzugt man mittlere Herdspannungen von 70–75 Volt und dementsprechend mittlere Elektrodenbelastungen von etwa 4 Amp pro qcm.

Das Material der Elektroden ist bereits auf S. 136 besprochen worden, die größten Elektrodenkohlen, welche von den Fabriken hergestellt werden, haben 500 · 500 mm Querschnitt und 2000 mm Länge. So mächtig solche Blöcke aus Kunstkohle auch sind, reichen sie doch nicht zur Speisung eines Herdes aus. Schon als man kleine Herdintensitäten herstellte, verwendete man Elektrodenblöcke, welche aus einem Bundel von Elektrodenkohlestaben zusammengesetzt waren, um so mehr sah man sich bei der Herstellung von Elektrodenkohle, welche Stromstarken von 40 000 Amp aufnehmen sollten, dazu veranlaßt, sie aus einzelnen Stücken zusammenzusetzen, welche man zu einem „Elektrodenpaket“ von viereckigem Querschnitt verband.

Solche Elektrodenpakete für 40 000 Amp bestehen etwa aus 16 Elektroden von 250 · 250 · 1500 mm, welche in zwei Reihen zu je acht Elektroden angeordnet sind und also einen Block bilden, dessen Schmalwand einen halben, dessen Langswand zwei Meter mißt und der ein Gewicht von zweieinhalb Tonnen besitzt. Die größten Elektrodenpakete wiegen mit Fassung und Aufhangung 10 Tonnen. Daß es zum Heben und Senken solcher Blöcke mechanischer Winden, zum Ein- und Ausfahren derselben machtiger Vorkehrungen mit motorischem Antrieb bedarf, liegt auf der Hand. Diese maschinellen Vorkehrungen sind so verbessert worden, daß sie von einem einzigen Arbeiter gesteuert werden können, auch automatische Elektrodenwinden, die (mit Hilfsmitteln, welchen denen Horrys s. S. 153 analog sind), vom Strom selbst gesteuert werden, sind in Gebrauch.

Den aus dem Ofen herausragenden Oberteil der Elektrodenpakete schützt man fast durchwegs durch einen Mantel (aus Asbest, Asbestzement, der durch ein Drahtnetz zusammengehalten oder in ein Eisenblech eingeschlossen ist) gegen Abbrand; doch ist dieser Schutz nur wirksam, wenn man die Elektroden nicht häufig reguliert.

Die rechteckigen Elektroden ordnet man gewöhnlich in einer Reihe miteinander zugekehrten Langsseiten in je 2—3 m Abstand voneinander (s. z. B. Abb. 127) im Ofen an (man hat sie aber auch im Dreieck zueinander angeordnet) und hält jede Elektrode mindestens 1 m von den Ofenwänden entfernt.

Wie schnell die Elektroden bei ihrer Verwendung aufgezehrt werden, hängt neben ihrer Qualität von der begoltenen Betriebsweise, insbesondere von der Belastung des Elektrodenquerschnittes usw. ab. So schwankt der Verbrauch an Elektrodenkohle pro Tonne erzeugten Karbids zwischen 12 und 40 kg, bei schlechter Arbeit steigt er gar auf 60 kg und bei häufigen Elektrodenbrüchen noch höher. Da man die Elektrodenpakete nur solange verwenden kann bis die Kohlen soweit aufgezehrt sind, daß die unteren Enden der Fassungen etwa bis auf 30 cm Abstand an die Heizzone heranrücken, und etwa 20—30 cm Kohlenlänge noch in den Fassungen verbleiben, lassen sich von 1,5 m langen Elektroden etwa Zweidrittel, von den seltener gebrauchten 2 m langen Elektroden etwa Dreiviertel im Betriebe aufbrauchen. Dann müssen die Elektroden aber ausgewechselt werden, was trotz der wohl ausgebildeten maschinellen Vorkehrungen für ihr Ein- und Ausrücken eine umständliche und auch zeitraubende Manipulation erfordert. Der Elektrodenrest kann, vermahlen zur Ausbesserung der Boden od. dgl., evtl. auch zur Herstellung von Tiegeln verwendet werden, er hat aber jedenfalls keinen großen Wert mehr.

Um den Betrieb während des Elektrodenauwechselns nicht ganz unterbrechen zu müssen, hilft man sich bei den Dreiphasenöfen derart, daß man den Ofen nicht ganz abstellt, sondern nur eine Phase entlastet und die andern mit reduziertem Betrieb weiter arbeiten läßt.

Wenn sich auch die Betriebsperioden, welche mit einem Elektrodenpaket durchgehalten werden können, je nach Arbeitsweise usw. über einen Zeitraum von 24—50 Tagen erstrecken, bilden diese aufgezwungenen Betriebsunterbrechungen bzw. Betriebs-Reduktionen sowohl, wie die unvollständige Elektrodenausnutzung und die Kosten, welche jeweils auf die Montage für Aus- und Anschluß verwendet werden, einen Nachteil, den man dadurch zu beheben suchte, daß man sich bemühte, Konstruktionen (zunächst andere

Formen der Fassungen) zu ersinnen, welche einen kontinuierlichen Nachschub ermöglichen sollten, ohne Elektrodenabfall zu geben

Eine solche Konstruktion bestand in der Verwendung speziell geformter Elektroden, deren Enden ineinander griffen, so daß man eine Elektrodenkette (s. Abb. 40, S. 29) bilden konnte. Dies ließ sich ganz gut ausführen, wenn man weichere Elektrodensorten verwendete, welche sich leichter bearbeiten ließen und besonders gut bei Schwalbenschwanz-Fassungen. Kontaktfehler zwischen den einzelnen Kohleteilen traten kaum auf, weil die Kohlen wieder zusammenbrennen. Aber diese Vorrichtungen, welche bei einem kontinuierlichen Prozesse Vorteile bieten sollten, konnten gerade beim Karbidprozeß nur schwer zur Anwendung gelangen, als er kontinuierlich geführt wurde, weil diese Betriebsweise nur in großen Einheiten gelang, also bei Verwendung von Elektroden, welche sehr große Stromintensitäten aufnehmen mußten. Arbeitete man daher mit Elektrodenpaketen aus vielen kleineren Elektroden, so wurde die Zahl der jeweils zu verbindenden Stücke zu groß. Bei großen Einzelstücken war aber das „Annippeln“ sehr schwierig.

Die S. 30f. Abb. 43—45, abgebildete Elektrodenform war eine wesentliche Verbesserung. Eine noch durchgreifendere aber die endlose Soderberg-Elektrode (s. S. 38ff.). Ihre Einführung bedeutet denn auch für die Karbidindustrie vielleicht den größten Fortschritt, welcher seit dem Jahre 1907 zu verzeichnen ist. Ihre Verwendung drückte den Elektrodenverbrauch um ein Drittel herab, die im eigenen Betriebe ohne bedeutende Anlagen möglich gewordene Elektrodenherstellung verbilligte die Kohlen¹⁾, die bedeutende Verlängerung der Betriebspérioden verbilligte den Prozeß sehr wesentlich und gestaltete ihn erst recht zu einem wahrhaft kontinuierlichen, der solange ununterbrochen fortgesetzt werden kann als der Ofen überhaupt hält. Das umständliche Ein- und Ausrücken der Elektroden entfällt vollkommen, die Zuleitungen können kürzer gehalten werden, die Aushängung der Elektroden ist einfacher und kann, entsprechend dem verringerten hängenden Gewicht leichter gehalten werden. Zweckmäßigerweise wird die Elektrode, insbesondere bei größeren Abmessungen, oberhalb des Ofens erneuert. Dies erfordert die Anordnung einer Stempfbuhne oder eines besonderen Stampfraumes, damit die Arbeiter, welche die Verlängerung der Elektrode vornehmen, vor der Hitze und den Abgasen geschützt bleiben.

An Vorteilen, die zwar nicht so stark ins Gewicht fallen, immerhin aber von nicht geringer praktischer Bedeutung sind, können noch die Verkürzung von Elektrodenbrüchen, der Fortfall jeder weiteren Elektrodenbearbeitung, welche immer mit einer gewissen Bruchgefahr verbunden ist, erwähnt werden, ferner die Vermeidung großer Elektrodenlager, die Herstellbarkeit jeder Elektrode in gewünschter Größe und geeignetem Profil, die einfachere Bedienung, der dichte Ofenabschluß und die Herstellung gleichmäßigen Produktes. Ofen mit Soderberg-Elektroden veranschaulichen die Abb. 69 ff. S. 40.

Den Boden jedes Karbidofens, mag er an die Stromführung angeschlossen werden oder nicht, bildet immer ein Kohlenblock, weil künstliche Kohle allein ein leitfähiges Material bildet, welches allen chemischen, hier in Betracht kommenden Angriffen gut genug widersteht. Am empfindlich-

¹⁾ Was das für große Fabriken bedeuten kann erheilt daraus, daß die große Karbid-Fabrik Pieschenz allein monatlich 500—600 t Elektrodenkohle verbraucht.

sten ist sie gegen die Einwirkung des Luftsauerstoffes vor dessen Zutritt man sie möglichst sorgfältig schützen muß. Eine Kühlung des Bodens (am besten durch entsprechende Luftzirkulation und Anordnung von Kühlrippen) kann diesen Angriff außerordentlich verzögern. Elektrodenböden mit Bodenanschluß sind den Beschädigungen viel stärker ausgesetzt, wie die Ofenböden mehrherdiger Öfen ohne Bodenanschluß und während jede größere Beschädigung eines einherdigen Ofenbodens mit Bodenanschluß dazu zwingt, den Ofen außer Betrieb zu setzen, um den Boden zu reparieren, verursacht die Beschädigung des Kohlenbodens eines Ofens ohne Bodenanschluß nur selten eine Betriebsstörung, weil erstarrtes, doch noch gut leitendes, heißes Karbid an Stelle der durch Angriff entfernten Kohle tritt und die Stromleitung übernimmt, welche ja auch nicht ausschließlich vom Heizherd zum Boden geht. Das Karbid bildet sich eben seine Begrenzungswand von selbst und in einiger Nähe vom Heizherd wird diese ein guter elektrischer Leiter.

Der O f e n s c h a c h t selbst wird aus feuерfesten Ziegeln ausgeführt, welche man zweckmaßigerweise mit Eisenblech panzert und die man verspannen muß. Bevorzugt wird die rechteckige Form des Schachtes. Bei kleinen Öfen verwendete man vorzugsweise Tiegelformen, welche sich trichterformig oben erweiterten, um das Herausstemmen des Blockes zu erleichtern bzw. einen möglichst hochreichenden Karbidsumpf zu erhalten, welcher beim Abstich leichter ausfließt. Bei großen und gar bei mehrherdigen Öfen würde eine trichterformige Ausbildung keinen Vorteil bringen, im Gegenteil die Verspannung erschweren usw. Die höhere Herdbelastung läßt ohnedies den Karbidsumpf schneller steigen, so daß eine Verengung nach unten eher unerwünscht ist.

Die Verspannung der Ofenwände erfolgt am einfachsten mit Hilfe gegenseitig verschraubter Traversen. Daß die Verspannung der Seitenwände unabhängig bleibt von derjenigen der einander gegenüberstehenden Frontwände, ist dabei gunstig, weil sie eine gewisse Bewegungsfreiheit für den Fall offen läßt, daß der Ofen „treibt“ und sich die Verstrebung als unzureichend erweist. In solchen Fällen kann man bei unabhängiger Verstrebung der senkrecht zueinander stehenden Wände zwei parallele Wände etwas herüber rücken lassen, ohne den Betrieb zu unterbrechen, was natürlich unausführbar wäre, wenn die zwei andern, dazu senkrechten Wände nicht durch die Verspannung festgehalten werden würden, weil dann der ganze Ofen zusammenfallen könnte.

Durch die Angaben, welche oben über die zweckmäßig einzuhaltenden Entfernungen der Elektrodenpakete voneinander und von den Ofenwänden gemacht worden sind, ergeben sich schon die ungefahrenen lichten Mindestabmaße, welche beim Bau des Ofenschachtes für eine bestimmte Größe und Belastung von Elektroden bekannten Profils eingehalten werden müssen. Eine Steigerung der Ofenbelastung ist durch die Wahl größerer Elektrodenabstände möglich, aber die Hitze und die Rauchentwicklung setzen dieser Vergroßerung eine Grenze, welche bei Verwendung offener Öfen früher erreicht wird, wie mit abgedeckten Öfen.

Bei mehrherdigen Öfen, deren Elektroden man in einer Reihe (bei sehr großen Öfen in zwei Reihen) aufstellt, eine Anordnung, welche wegen ihrer Einfachheit am häufigsten gewählt wird, entsteht also ein Kanalschacht, dessen Boden man nach H e l f e n s t e i n vorteilhafterweise aus einer zu-

sammenhangenden Kohlenschicht bildet¹⁾) (Abb. 120) Bei der Bestimmung der Elektrodenentfernung sprechen zwei Momente mit, welche einander entgegenwirken die Stromverteilung im Ofen verlangt die Anordnung der

Elektroden in weiterer Distanz voneinander, die Rücksicht auf geringstmögliche Phasenverschiebung treibt hingegen dazu, die Elektroden möglichst nahe aneinander zu drängen. Dem

Betriebserfordernis entspricht am besten die bereits angegebene Entfernung der Elektroden um 2-3 m voneinander, welche auch genugend weiten Zwischenraum zwischen den Elektroden für die Materialzuführung läßt. Bei kleinerem Elektrodenabstand stockt die Materialzuführung zeitweise zu leicht und ruft Überhitzungen,

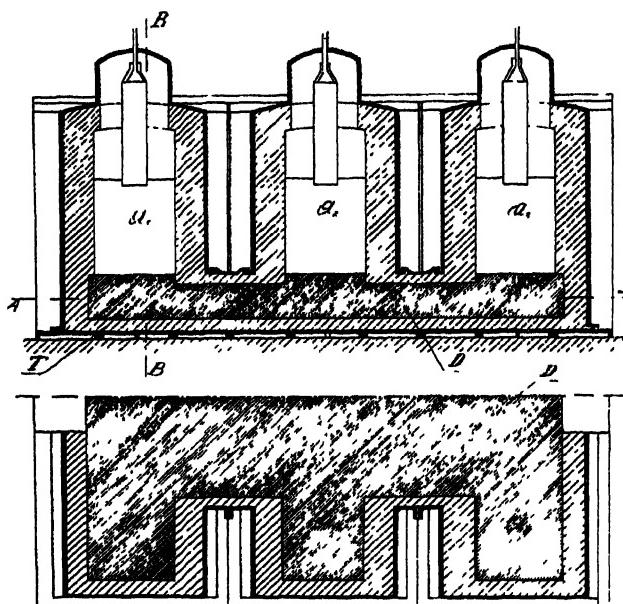


Abb. 120

Verdampfungen usw. hervor, welche unter Material- und Stromverlusten zu unerträglichen Belastigungen der Arbeiter führen. Hingegen erleichtert eine hinreichend weite Distanzierung der Elektroden voneinander die Entgasung des Ofens (wenn auch die Hauptmenge der Gase an den Elektroden entlang streichen, was für ihr „Freibrennen“ günstig ist) sie ruft die Bildung fester Materialbrücken hervor, welche den Ofen mit einer Art inneren Gerippe, das ihm Halt und Bestand gibt, versehen, sie führt endlich dazu, daß jeder Herd selbstständig arbeitet und nicht mit dem benachbarten zusammenhängt, was sich für die Betriebsführung als vorteilhaft erwiesen hat, weil er die Absticharbeit erleichtert (wenn sie auch an entsprechend mehr Abstichstellen ausgeführt werden muß).

Die Entfernung der Elektrodenblöcke von den inneren Ofenwänden wird mit wenigstens einem, höchstens einem halben Meter bemessen (also etwa der halben Entfernung, welche von Elektrode zu Elektrode gewählt wird, so daß jedem Herd ein Raum von ungefähr quadratischem Querschnitt zufällt). Die Erfahrung hat gelehrt, daß eine Materialschicht von einem Meter Dicke zum Wärmeschutz der von außen luftgekühlten Ofenwänden vollkommen hinreicht.

¹⁾ D R P 224 878

Dementsprechend ist ein moderner, für 40 000 Amp normaler Strombelastung bei 120—160 Volt Spannung gebauter Helfenstein-Ofen etwa 9 m lang, 2,5 m tief und 3,5 m breit. Die Elektroden sind 1,8 m lang und 0,5 m stark. Die Breite der Elektroden misst 1,5 m, diejenige der mittleren Elektrode aber 2 m. Die Endelektroden sind aus 6 bzw 8 Stücken von $0,5 \times 0,5$ m Querschnitt zusammengesetzt. Der Elektrodenabstand vom Boden beträgt 20 bis 50 cm, er wird durch eine elektromechanische, eventuell automatische Einrichtung geregelt.

Über die Temperatur, welche im Ofeninnern herrscht, scheinen keine zuverlässigeren Messungen ausgeführt, oder wenigstens keine solchen publiziert worden zu sein.

In der Literatur findet man allgemein die Ansicht wiedergegeben, daß die Karbidbildung im Temperaturgebiete von 2400—3000 Grad ausgeführt werde, welche man also als Herdtemperaturen anzusehen hatte.

Diese Angabe scheint aber einer mehr gefühlsmäßigen Schätzung zu entspringen und durfte unrichtig sein, wenigstens muß man sie, ehe sie nicht durch Meßergebnisse begründet wird, für sehr unwahrscheinlich halten, denn Ruff hat (S. 129) gefunden, daß Kalziumkarbid bei

1825 Grad bereits einen Dissoziationsdruck von 1 mm aufweist, welcher mit steigender Temperatur ziemlich rasch anwächst und bei 2500 Grad schon den Atmospharendruck erreicht.

Demgemäß muß man wohl annehmen, daß die Temperaturen des Karbidofens, wie dies bei elektrischen Öfen die Regel ist, stark über-schatzt werden. Da die Reaktion erst oberhalb 1600 einsetzt, da sich ferner das Eutektikum bei etwa 1630 Grad bildet, wird sie wohl in der Praxis minimal auf 1800 Grad gehalten werden müssen, aber kaum wesentlich über 2000 Grad steigen können, ohne daß große Verluste an schon gebildetem Karbid eintreten. Normalerweise wird sich also die Herdtemperatur wohl im Temperaturgebiet 1800 bis 2000 Grad bewegen.

Die Vergroßerung der Ofen ließ es wünschenswert erscheinen, den früher oben offenen Herd durch eine feste Decke abzuschließen, welche die Wärmeabgabe nach außen verringert, die Rauchbelastigung einschränkt usw. Die Schwierigkeit, die Decke bei großer Spannweite durch Träger zu stützen,

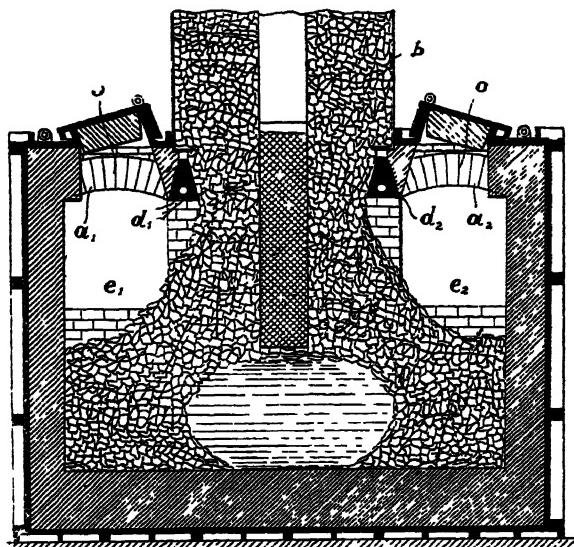


Abb. 130

welche durch die große Hitze nicht gefährdet wurden, umging man dadurch, daß man diese Träger an der Langsseite¹⁾ seitlich von den Herden oder auch zwischen²⁾ den einzelnen Herden anordnete (Abb. 129 und Abb. 130). Durch die Eindeckung der Öfen gewann man auch eine Arbeitsbühne über dem Ofen, welche das Manipulieren erleichterte.

Helpenstein³⁾ will die ganze Ofendecke dicht abschließen. Er verwendet eine Beschickungsanrichtung, deren Unterteil glockenförmiger verert ist (Abb. 131) und die durch übergreifende Leisten gasdicht auf die Decke 2 aufgesetzt wird. Für die Stromzuführungsschienen⁶ ist nur ein schmaler Schlitz 5 am oberen Ende der Glocke freigehalten, man gewinnt so einen weiten Mischungsraum für das Beschickungsmaterial. Dieses wird durch Beschickungsöffnungen 15 eingeführt, gleitet durch die Röhre 14 herab und wird durch den wassergekühlten Einschnürungskonus 16

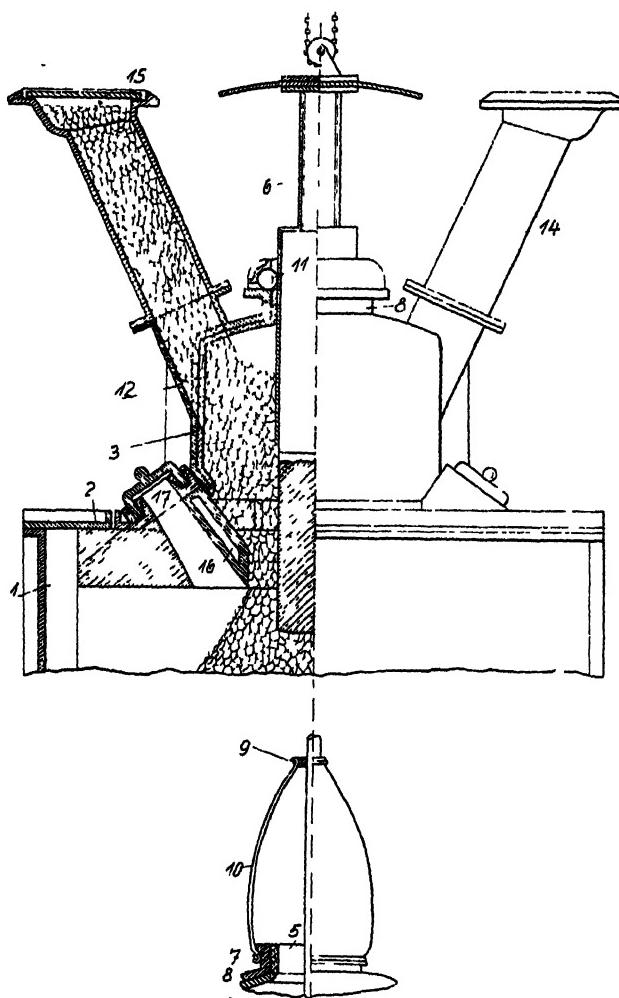


Abb. 131

gegen die Elektrode geführt. Durch die Schlitze 17 kann der Ofenprozeß überwacht und die Chargierung (mittels Stangen u. dgl.) geregelt werden. Sie werden durch Deckel mit Sandverschluß gasdicht abgesperrt und sollen

¹⁾ Helpenstein D. R. P. 235 061.

²⁾ ib D. R. P. 224 878.

³⁾ D. R. P. 226 956.

zugleich als eine Art Sicherheitsventil dienen, welches sich bei auftretendem Gasdruck öffnet¹⁾.

Die Bosnische Elektrizitäts-A.-G. zieht es hingegen vor²⁾ einen Beschickungsschacht zu verwenden, welcher nur einen Teil des Ofenquerschnittes überdeckt und das Materialniveau des eigentlichen Reaktionsherdes berührt oder unter dasselbe herabreicht. Der Herd wird durch diese Anordnung eingeengt, die Stromlinien, welche sonst infolge der Vorrwärmung des Materials durch die aufsteigenden Gase und die dadurch hervorgerufene Leitfähigkeitserhöhung der Masse) dazu neigen, sich quer zur Elektrodenachse zu verstreichen, werden gezwungen, sich mehr in vertikaler Richtung zu konzentrieren. Die Gasentwicklung, welche sich auf die Stromwege beschränkt, findet dann auch nur in dem von dem Schacht überdeckten Teil des Querschnittes statt, so daß es unnötig wird, die seitlichen Teile dicht abzudecken (eine lose Abdeckung findet, wie die Abb. 132 zeigt, doch statt).

In den Beschickungsschacht ordnet die Bosnische Elektrizitäts-A.-G. einen Innentrichter 1 an (Abb. 132), der sich mit seinem unteren Teil an die Elektrode 4 anschließt (von derselben durch Zwischenlagen 7 an der Berührungsstelle 6 isoliert) und dazu dient, das in den Schacht eingeführte Beschickungsgut von dem oberen Teil der Elektrode fernzuhalten. Der Beschickungsschacht, welcher aus Eisenplatten hergestellt und innen mit feuerfestem Material 10 ausgekleidet, mit Wasser gekühlt wird, kann in seinem oberen Teil durch eine Scheide-

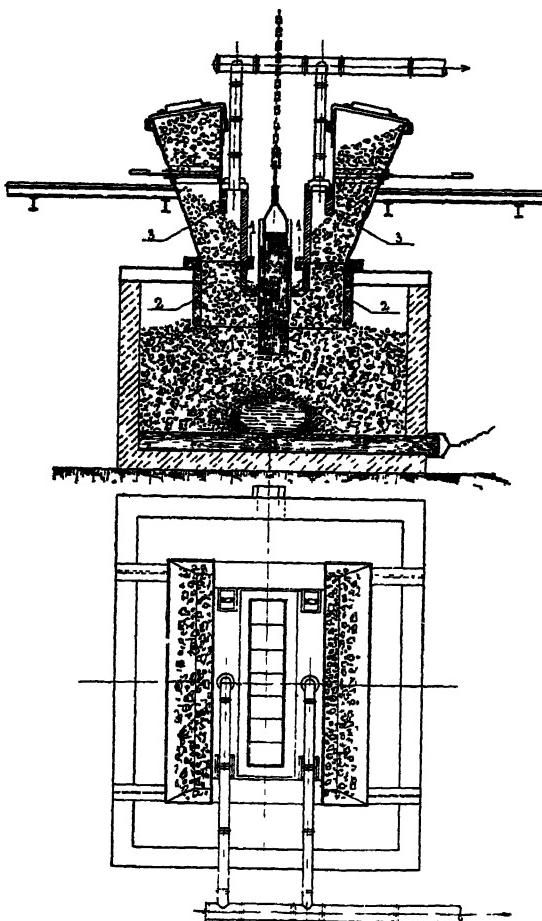


Abb. 132

¹⁾ D. R. P. 229 302.

²⁾ D. R. P. 249 096.

wand in zwei Abteilungen geteilt werden, von denen die eine zur Gasabfuhr, die andere zur Materialeinführung dient. Letztere erfolgt in der allgemein üblichen Weise, ein Doppelverschluß (Schieber 11 und Deckel 12) sichert einen guten Abschluß der Gaskammern während der Beschickung. Die Gasabfuhr erfolgt durch die Rohre 13. Die vertikal aufsteigenden Gase heizen und trocknen das Beschickungsmaterial vor, die Verengerung des Schachtquerschnittes bewirkt eine Konzentrierung der Stromlinien im Schmelzherd und verringert die Streuung der Stromlinien.

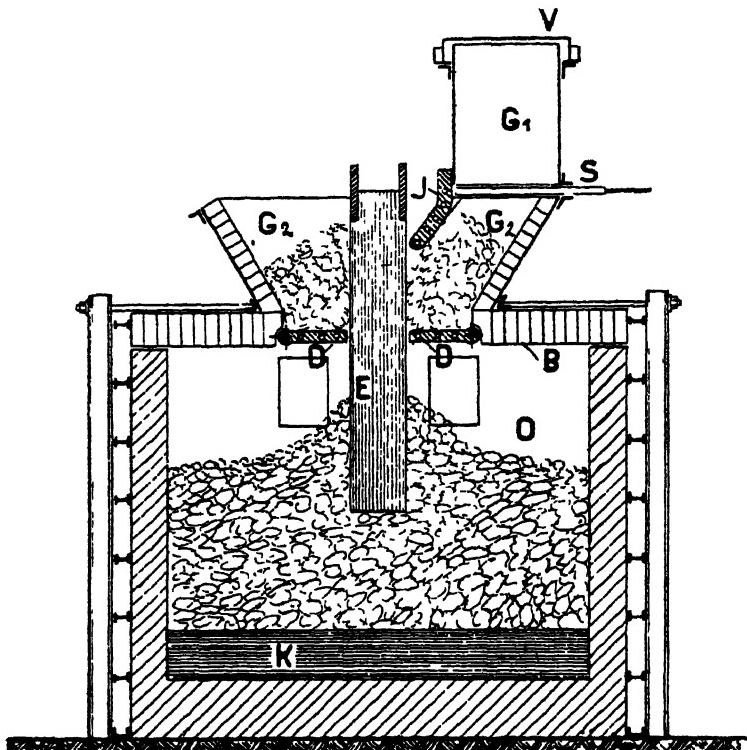


Abb 133

Eine andre Anordnung ähnlicher Art führt Abb 133 vor Augen

Während es die Bosnische Elektrizitäts-A - G vorzieht, daß Beschickungsmaterial zentral aufzugeben, damit die Wärme der vorzugsweise langen der Elektroden abziehenden Gase möglichst gut ausgenutzt werde usw., hat Helfenstein vorwiegend Anordnungen angegeben, bei welchen das Beschickungsmaterial mehr von der Seite aufgegeben wird. Die erstere Beschickungsart durfte ökonomischer, die zweite bequemer sein, weil die Elektroden zugänglicher bleiben. Helfenstein hat sogar eine Anordnung beschrieben, bei welcher Beschickungsbehälter verwendet werden, welche in die Seitenwände munden und in welchen Turen vorgesehen sind.

(f), welche sich nach außen öffnen lassen, um im Notfalle eine Entfernung von Elektrodenbruch usw. zu gestatten, doch scheint sich diese Anordnung nicht bewahrt zu haben.

Diese zwei Beispiele versinnlichen und charakterisieren die Art des modernen Ofenbetriebes und zeigen zugleich, wie verschieden er, selbst bei äußerlich ähnlicher Anordnung

im Detail ausgeführt werden kann. Andere Beschickungsvorrichtungen hat Helfenstein noch in anderen Patenten beschrieben¹⁾ und abweichende, unpatentiert gebliebene Beschickungsvorrichtungen werden noch von verschiedenen Fabriken benutzt. Das Wesen des Betriebes wird durch diese konstruktiven Einzelheiten aber nicht verändert.

Von einschneidenderer Bedeutung kann ein Vorschlag der Bosnischen Elektrizitäts-A.-G.²⁾ sein, den Ofen in unmittelbarer Umgebung der Elektroden mit einem kalkarmen Kohle-Kalk-Gemisch, in seinen übrigen Teilen mit reinem Kalk, oder kalkreicher Kohle-Kalkmischung zu beschicken. Dadurch wird vor allem angestrebt, den Elektrodenangriff durch Kalk zu verringern, den Elektrodenverschleiß also herabzusetzen, zugleich soll aber diese Maßregel dazu dienen, eine Wärmeleitung nach dem Innern und damit eine bessere Ausnutzung der Energie herbeizuführen. Wurde man den Ofen in Umgebung der Elektroden mit reiner Kohle beschicken, so wurde man nicht nur zahlreiche Kohleneinschlüsse im Produkt erhalten (weil der Anthrazit, der sich in der Mitte des Ofen befindet, schneller hinabfällt als der seitlich liegende Kalk und von der Schmelze schwer verdaut wird), sondern es wurde auch vor allem die Leitung um die Elektroden herum eine zu gute werden und die gefürchtete Streuung der Stromlinien herbeiführen. Hingegen soll, man mit Kohle-Kalkmischungen, deren Kohlenüberschuß zwischen 30—80 % der theoretisch erforderlichen Menge gehalten wird, gunstige Resultate, sowohl in bezug auf die Durchschmelzung des Produktes, wie auf die Kohlensparnis erzielen. Das Mischungsoptimum liegt anscheinend bei Anwendung der doppelten Menge der chemisch erforderlichen Kohle, welche durch einen entsprechenden Kalküberschuß in den äußeren Regionen ausgeglichen werden muß.

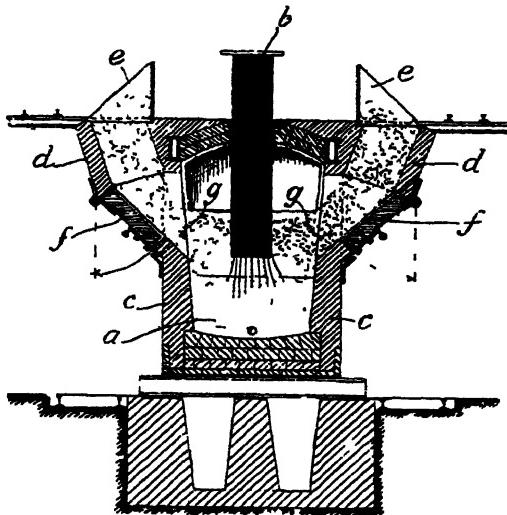


Abb. 134

¹⁾ D R P 277 737 (1915 erloschen), 202 166. Ferner 389 250. Ofen mit Gasvorheizung beschreibt er in DRP. 305 744, 356 424, 356 425 356 426.

²⁾ D R P 283 276

Das wichtige Problem einer automatischen Chargierung scheint bis heute noch ungelöst geblieben zu sein, es werden die Rohmateriale wohl mechanisch vorgebrochen, gemischt und durch Transportvorrichtungen bis an den Ofen gebracht, doch werden sie dort nach wie vor mit der Schaufel aufgegeben und ein Fortschritt liegt nur darin, daß man die Chargierbuhne in Höhe der Beschickungsoffnung angeordnet hat.

Ungelöst geblieben ist auch eine rationelle Ausnutzung der großen Gasmengen, welche der Ofen liefert. Theoretisch entsteht bei der Bildung einer Tonne Kalziumkarbid nahezu 440 kg Kohlenoxyd, das sind (auf Normaltemperatur reduziert) ungefähr 400 Kubikmeter Gas.

Die Zusammensetzung dieses Gases schwankt in der Praxis mit der Qualität der Kohle, welche man verwendet, seine Zusammensetzung ist übrigens an verschiedenen Orten des Ofens verschieden. Anthrazit ergibt ein Gas, welches naturgemäß viel mehr Wasserstoff enthält wie das Gas, das man bei Heranziehung von Koks als Rohmaterial erhält.

Nach Bingham¹⁾ hat das Gasgemisch in Elektroden Nähe die Zusammensetzung:

CO ₂	—
CO	65,8 %
H ₂	30,9 %
CH ₄	2 %
N ₂	1,3 %
O ₂	—

In großerer Elektrodenentfernung beobachtete er steigenden Kohlensäuregehalt, steigenden Kohlenwasserstoff- und Stickstoffgehalt, hingegen sank die Kohlenoxydkonzentration auf 50—60 %. Das Gasgemisch wies Heizwerte von 2220—3050 Kalorien pro Kubikmeter auf. Wenn man das Gas unverdunnt abziehen und verfeuern könnte, wurde es dazu hinreichen, mehr als die Hälfte des erforderlichen Kalks zu brennen, da 100 kg CaO rund 150 000 Warmeheiten dabei verbrauchen.

Schon 1 m über dem Ofen ist kein CO mehr nachzuweisen, drei Analysen ergaben daselbst

CO ₂	2,4	2,4	2,4	Vol %
CO	0,0	0,0	0,0	„ „
O ₂	19,4	18,0	18,0	„ „

Die Verdunng, welche die Ofengase erfahren, ist schon erheblich (unverdunntes Gas mußte ca. 25 % CO₂ enthalten) und die Verbrennung der giftigen Bestandteile wie Kohlenoxyd, Arsen, Phosphor und Schwefelwasserstoff erfolgt so glatt, daß der Aufenthalt im Ofenraum ungefährlich wird und daß die Abgase keine vegetationsschädigenden Anteile enthalten.

Auch der Flugstaub enthält im allgemeinen keine solchen Beimengungen.²⁾ Bingham²⁾ gibt für ihn folgende Analyse:

¹⁾ Manufacture of Carbide of Calcium.

²⁾ I. c.

CaCO ₃	36,4 %
CaO	36,3 %
Al ₂ O ₃	8,0 %
Fe ₂ O ₃	6,0 %
SiO ₂	4,0 %
CaSO ₄	1,6 %
C	7,0 %
MgO	Spuren
H ₂ O	0,4 %
	99,7 %

Andere Analysen veröffentlichte Schlapfer¹⁾.

Unertraglich wird die Staubentwicklung beim Karbidbetrieb bei Überhitzungen, welche schon gebildetes Karbid dissoziieren. Der dabei auftretende Kohlenstoff verbleibt im Karbid, macht ihn schwerer schmelzbar, zähflüssig und schwer abzustechen, setzt seine Reinheit und seinen Gasgehalt herunter (der Kalkschlamm sieht dann grau bis schwarz, statt nahezu weiß aus).

Das Ca verbrennt aber unter solcher Wärmeentwicklung zu einem unkondensierbaren Qualm von CaO, daß der Aufenthalt im Ofenraum unleidlich wird. Die Wärmeentwicklung unterstützt noch diejenige, welche durch die CO-Verbrennung entsteht.

Der Staub, welcher aus Kalk und Koks entsteht und durch den Lichtbogen fortgeblasen wird, läßt sich in Cyklonen abscheiden, der Kalkoxydqualm aber nicht und auch die elektrische Abscheidung hat bisher negative Resultate ergeben.

Regelmäßige, verlässliche Beschickungszufuhr ist für eine gute Arbeit des Ofens natürlich unerlässlich, aber auch bei hinreichender Rohmaterialzufuhr erhält man manchmal minderwertiges Produkt, wenn das Material nicht gut gemischt ist, sich im Ofen entmischt, wenn Kohle einschlüsse oder wenn Kalkuberschuß auftreten.

Daß Kalk im Überschuß vorhanden ist, erkennt man meist schon beim Abstechen an der Dunnflüssigkeit und der niederen Temperatur des ausfließenden Sumpfes. Das erkaltete feste Produkt sieht braun bis lehmig aus und liefert zu wenig Azetylen, es ist „gasarm“. Der Verschleiß an Elektroden nimmt gleichzeitig zu.

Hingegen gibt sich eine Überkohlung durch Strengflüssigkeit zu erkennen. Das Produkt enthält oft Kohle einschlüsse, welche man nach der Azetylenentwicklung im Kalkschlamm als kleine schwarze Partikeln wiederfindet, die leicht mit freiem Auge zu unterscheiden sind. Bei größeren Einschlußmengen wird der sonst weiße Kalkschlamm dunkel. Solche Kohle einschlüsse kommen häufiger bei Verwendung von Anthrazit, seltener oder gar nicht bei Verwendung der leichteren Kohlesorten Koks und Holzkohle vor, welche auf der Karbidschmelze schwimmen, letztere geben aber dafür ofter Gelegenheit zu einer Entmischung im Ofen, wie der Anthrazit.

Ein Kalkuberschuß wird durch Kohlezusatz im Ofen, ein Kohleuberschuß durch Eintragen von Kalk möglichst rasch zu bheben gesucht. Bei aufmer-

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 1919, 409 ff.

samer Wartung bemerkt man aber auch an dem Gang des Ofens eine Abweichung vom richtigen Mischungsverhältnisse der Ausgangsstoffe oder den Eintritt einer Entmischung derselben. Zwar läuft der Ofen ruhig, wenn Kalk im Überschuß ist, aber entsprechend der leichteren Schmelzbarkeit des kalkhaltigen Karbids, greift der Schmelzprozeß weiter um sich, wie sonst und dies gibt sich am Sinken der Elektroden zu erkennen, um welche sich auch tiefere Krater ausbilden wie sonst.

Bei Kohleüberschüß hingegen beginnt der Ofen bald unruhig zu brennen, während die Elektroden hoch stehen. Man beobachtet oft auch das Anwachsen von Krusten und Schlacken an die Elektroden, es bilden sich höhere Krater um sie, der Ofen beginnt starker zu dampfen u. s. f. Nach einem Kalkzusatz, welcher eventuell durch Bearbeitung mit langen Stangen schneller an die gewollte Stelle hinabgeföhrt wird, verschwinden diese Erscheinungen wieder. Der Kalkzusatz löst die Schlacken und Krusten von den Elektroden. Man nimmt ihn deshalb auch gerne vor, wenn es sich darum handelt einen verschlackten Ofen zu reinigen.

Kohleneinschlüsse kommen auch bei richtiger Zusammensetzung der Mischung vor, wenn die Stromdichte zu niedrig sinkt, man hält dem etwa durch Einhangen kleinerer Elektrodenblöcke oder durch Steigerung der Spannung ab.

Beim Abstechen läßt man das flüssige Karbid über eine luftgekühlte Gußeisentulle, die durch eine Umhullung mit festem Karbid geschützt ist in fahrbare Kessel oder in Gußeisenpfannen die von Kranen erfaßt werden, abfließen, welche je nach der Ofengröße 150—500 kg fassen. Obgleich beim Abstechen großer Öfen, Mengen von 800 kg auf einmal ausfließen, zieht man es vor, die einzelnen Kessel nicht mit mehr als etwa 500 kg zu füllen, weil die weitere Manipulation schwerer Blöcke zu unbequem wurde. Häufiges oder kontinuierliches Abstechen verbessert den Ofenbetrieb.

Das „Putzen“ der erstarrten Schmelzen, welches beim Blockbetrieb eine so widrige Operation bildete (s. S. 144), entfällt beim Abstichbetrieb vollkommen. Das Produkt wird vielmehr nach dem Auskuhlen (welches einen Tag in Anspruch nimmt) zerschlagen und nach dem Aussehen, roh sortiert, direkt, ohne weitere Behandlung den Granulatoren aufgegeben, in welchen es die gewünschte Stückgröße erhält. Je kleiner diese ist, desto umfangreicher wird der Anteil an Karbidstaub, welcher sich in den Granulatoren bildet und einen Abfall gibt, dessen weitere Verwendung undankbar ist. Stellt man grobkörniges Produkt her, so bekommt man nur wenige Prozente staubförmigen Karbids, mit fort schreitender Zerkleinerung steigt aber dieser Abfall schnell auf 10%, bei Herstellung von Stuckkarbid von 4 mm Korngröße gar auf 25% und darüber.

Man kann diesem Staub schwer der Schmelze beim Abstich zusetzen, denn er schwimmt obenauf und gelangt nicht in das Innere, da sich das Karbid in den Kesseln gleich mit einer Kruste überzieht. In den Ofen bildet es ein unerwünschtes Material und andre Verwendungen sind nicht immer leicht zu finden, wenn das Produkt in dieser Form nicht chemisch weiter verarbeitet werden kann.

Dieser weitgehenderen Granulierung unterwirft man allerdings meistens nur geringeres Karbid, bei welchem die Toleranz des Gasgehaltes (welche ja von selbst an der Luft rascher zurückgeht als bei groberem Stuckkarbid) eine größere ist.

Bei schlechter Führing des Ofens gelangt manchmal auch unverarbeitetes Gemisch beim Abstechen in die Schmelze, etwa wenn man dasselbe beim Chärgieren mit Stangen zu tief hinein gestoßen hat, doch gehört dies zu den Seltenheiten

Die geringe Warmekapazität der Verbindung, welche Ursache der langsameren Abkühlung bildet, bietet den Vorteil, daß die Wärmestrahlung der erkaltenden Kuchen eine gemäßigte und durchaus erträgliche bleibt, so daß die Arbeiter beim Wegföhren der Kessel nach dem Abstechen usw. nicht zu sehr belastigt werden

Wenn im letzten Abschnitte vorwiegend auf die Arbeit an sehr großen Öfen Bezug genommen wurde, weil diese für sehr große Fabriken wohl die rationellste ist, darf es doch nicht unerwähnt bleiben, daß der Übergang der Fabriken zu den ganz großen Einheiten (von 12 000 HP. aufwärts) noch durchaus kein allgemeiner ist und daß es in allen Landern noch immer Fabriken gibt, welche in Einheiten von 1000—2000 HP arbeiten. Um nur ein Beispiel anzuführen hat die modern eingerichtete Fabrik Lanne-mezan 1920 dreißig Öfen von 2000 KW. aufgestellt¹⁾. Dort wo der Fabrik nur schwankende, häufig wechselnde Kraft zur Verfügung steht, bildet die Aufstellung etwas kleinerer Öfen Vorteile vor der Verwendung der ganz großen Einheiten, weil einer Kraftabnahme und -zunahme durch Abschalten bzw. Hinzuschalten einer oder mehrerer Öfen oft leichter Rechnung getragen wird. Um den Betrieb auch bei bedeutenderen Kraftvariationen fortsetzen zu können sind die Transformatorenanlagen der Fabriken zwar meistens so ausgebildet worden, daß sie sich für drei bis vier Spannungsstufen eignen und daß die Umschaltung nur etwa eine Viertelstunde Zeit in Anspruch nimmt. Aber die Belastung der Öfen läßt sich doch nur innerhalb ziemlich enger Grenzen variieren, bei größeren Variationen, etwa bei größerer Verringerung der Belastung wird die Stromdichte bald zu gering. Man kann sich zwar da noch immer helfen, indem man kleinere Elektrodenblöcke an Stelle der gewöhnlich gebrauchten einhangt, aber dieses Aushangen der glühenden, viele Tonnen wiegenden Elektroden und ihr Ersatz durch andre ist nicht nur eine zeitraubende, sondern auch eine hochst unangenehme Manipulation, welche einen schnelleren Verschleiß der Elektroden (infolge des Abbrandes der frei hängenden heißen Kohlen, infolge Bruchgefahr usw.) verursacht, und wenn es auch in maschinell gut eingerichteten Fabriken gelingt das Ein- und Aushangen in 1—2 Stunden zu bewerkstelligen, so wird man doch höchst ungern zu diesem Mittel greifen

Ein Ausschalten der Öfen auf einige Stunden bereitet meist gar keine Schwierigkeiten, selbst Stillstände, welche einige Tage währen, schaden den Öfen selten. Nach einem Stillstand von mehreren Wochen, muß man aber den Ofen ganz auseinandernehmen und wieder aufbauen

Das Anfahren der Öfen nach einem nicht zu lange währenden Stillstand gleicht dem Anfahren eines neuen Ofens. Man trachtet bei demselben sofort die höchste Stromintensität bei möglichst niederer Spannung zu erreichen, um anfangs die Schmelzung soweit tunlich auf Bodennähe zu beschränken

¹⁾ Hingegen wird ein neuer, in Saint Julien de Maurienne (Savoyen) aufgestellter Ofen mit 100 000 Amp betrieben (cf Zentralblatt der Hütten- und Walzwerke Bd. XXX, S 395).

und zu lokalisieren. Um dieses Ziel zu erreichen, überlastet man gerne die Elektroden zu dieser Zeit und trachtet sie dem Boden zu nahern, verwendet eventuell Elektroden von kleinerem Querschnitt u. dgl m. und geht nach und nach erst zu normalen Arbeitsbedingungen über, welche schon nach einigen Stunden wieder hergestellt werden können, während der Ofen seine Leistung sukzessive steigert und die volle Leistung erst nach einigen Tagen erreicht (kleinere Öfen früher, größere später).

f) Das Produkt, sein Kraft- und Materialverbrauch.

Vom reinen Kalziumkarbid unterscheidet sich das Handelsprodukt in Aussehen und in der Zusammensetzung. Es ist stets dunkel gefärbt muß aber, wenn es gut ist kristallinen Bruch aufweisen und dunkelbraunschwarze bis graphitähnliche Farbe. Ein leichteres Braun, ein lehmiges Aussehen weist auf Kalküberschuss und geringen Gasgehalt. Die frische Bruchfläche hochwertiger Sorten ist meist irisierend, sie verliert an der Luft aber bald ihren Glanz, wie denn das Karbid schnell an der Luft unansehnlich wird und zerfällt.

Der Wert des Karbids wird vorwiegend nach seinem „Gasgehalt“ beurteilt. 1 kg reines Karbid wurde mit Wasser bei Zimmertemperatur rund 350 Liter Azetylengas bilden (genauer 348,77 Liter bei 0 Grad und 760 Millimeter ohne Rücksicht auf die vom Wasser geloste Gasmenge, welche etwa dem Wasservolumen gleichkommt). Das technische Karbid soll mindestens 85 %ig sein, also einen Gasgehalt von mindestens 298 Liter aufweisen. Ein Mindestgehalt von 300 Litern wird von guter Handelsware meistens verlangt. Um diesen sicher zu erzielen, arbeitet man fabrikmäßig auf ein Produkt von mindestens 305 Litern Gehalt, weil das Karbid bei den diversen Manipulationen etwas „gasärmer“ wird.

Mindergradiges Karbid vermischt man entweder mit hohergradigem, arbeitet es auf feinkorniges Material, oder gibt es dem Ofen wieder auf. Eine fortlaufende Prüfung des Gasgehaltes des erzeugten Produktes bildet die wesentliche Voraussetzung einer rationellen Betriebskontrolle.

Die Hauptverunreinigung des industriellen Karbids bildet überschüssiger Kalk, der Rest besteht der Hauptsache nach in Nitriden, Ferroverbindungen (z. B. Ferrosilizium) und Graphit.

Theoretisch sollten 875 kg CaO und 562,5 kg C und 2530 KWStd¹⁾ zur Bildung von 1000 kg (85 %igen) CaC₂ erforderlich sein.

Da weder der angewandte Kalk rein ist, noch die verwendete Kohle und da man bei Überhitzungen Materiale nutzlos verbraucht, lokale Überhitzungen aber nie völlig ausschließen kann, ist ein Mehrverbrauch in der Praxis unvermeidlich; doch kommt man praktisch in gut geführten Betrieben, welche unter normalen Verhältnissen (keine zu großen Schwankungen der Betriebskraft usw. keine zu großen Unterschiede der Reinheit der verwendeten Ausgangsmateriale usw.) arbeiten pro Tonne Karbid mit einem Materialverbrauch von rund:

Anthrazit oder Koks	600—650	kg
oder Holzkohle ca.	800—860	„
Kalk	1000	„
Elektroden	30	„

¹⁾ Schlämberger, Z. angew. Chem. 1927 S 251

aus (die Verwendung der Soderberg-Elektrode bringt wesentliche Ersparnisse, besonders des letzten Postens) gewinnt allerdings damit kein 100 %iges Karbid, sondern ein Handelsprodukt von nur 85 %.

Schlapfer stellt¹⁾ folgende Stoffbilanz für den Karbidprozeß auf:

Zugeführt

1000 kg	Kalk
600 ,,	Koks
28 ,,	Elektroden-Kohle

Gewonnen:

1000 kg 85 %iges Kalziumkarbid

Nicht ausgenutzte Abfallstoffe:

120 kg	Kalkstaub
60 ,,	Koksasche
23 ,,	Koksstaub

In Gasform entweichen:

372 kg	CO
24 ,,	O ₂ , H ₂ , N ₂ , S

Durch Vergleich dieser Tabelle mit der Tabelle S 151, welche den Materialverbrauch beim Blockverfahren wiedergab wird der erhebliche Vorteil der neueren, gegenüber der älteren Fabrikationsweise deutlich erkennbar.

Eine Ersparnis von ähnlicher Größe erzielt man auch im Kraftverbrauch. Rechnete man früher als Mindestkraftverbrauch beim Blockkarbid mit 7 KW.-Stunden, beim Abstich mit 5,7 KW.-Stunden, so hat sich der Energieverbrauch nunmehr auf 4—4,5 KW.-Stunden herabsetzen lassen, ohne daß das Produkt hinsichtlich der viel gleichmäßiger gewordenen Qualität hinter Blockkarbid zurücksteht.

Nach Caro²⁾ soll es sogar möglich geworden sein in großen Aggregaten 7,5—8 kg Kalziumkarbid pro Kilowatt-Tag, entsprechend einem Energieaufwand von 3—3,2 KW.-Stunden pro 1 kg Karbid zu erzeugen, während Miguet³⁾ für einen 5000 KW-Ofen gar nur einen Energieverbrauch von 3250 KWStd für 1 t 85 %iges Karbid (entspr. 78 % Wirkungsgrad) angibt.

Derselbe Autor teilt über die Zusammensetzung eines Karbids, welcher für Kalkstickstoffherstellung dient folgende Analyse mit⁴⁾

CaC ₂	82,3 %
C	1,2 %
Ca()	14,6 %
CaSi	0,06 %
Ca ₃ P ₂	0,07 %
CaS	0,13 %
FeSi	0,72 %
Unbestimmbar	0,80 %

Ob sich diese Resultate hinsichtlich des Energieverbrauches noch wesentlich übertreffen lassen können, ist eine Frage, die sich heute kaum beantworten

¹⁾ Z f. Elektrochemie 1919, p 409 ff., Schweiz Chem Ztg 1919, Heft 29 30.

²⁾ Azetylen in Wissenschaft u Technik 1923, p 73

³⁾ Bull. Soc. Franç. Electr. Bd. IV Heft 53

⁴⁾ Z f. angew Chem 1909, p 179.

läßt. Eine genaue Berechnung des theoretisch erforderlichen Energieaufwandes ist heute noch nicht möglich, weil die Temperatur und manche für die Berechnung notwendigen Konstanten noch nicht sicher ermittelt sind. Die bisher darüber aufgestellten Berechnungen tragen den Charakter bloßer Schätzung so z. B. die Angaben Woldmanns (Bayr Stickstoffwerke) nach der nur 12% der Wärme im 8000 KW-Ofen verloren 88% aber nutzbar gemacht werden sollen. Zweifellos würde die Wärmeausnützung eine bessere werden, wenn es gelänge mit völlig abgedeckten Öfen zu arbeiten, doch ist dieses Ziel heute technisch noch nicht erreicht worden¹⁾.

Die Weltproduktion an Kalziumkarbid, welche niemals leicht zu ermitteln war, ist heute noch schwerer abzuschätzen, weil ein Teil der Werke ihre Produktion zum Teil oder zur Gänze weiter auf Zyanamid, Ammoniak, Spiritus, Essigsäure usw. verarbeiten. Sie ist jedenfalls außerordentlich bedeutend und durfte noch im Wachsen begriffen sein, ihre Zukunft dürfte davon abhangen, wie sie im Konkurrenzkampf mit den anderen Verfahren, welche die Nutzbarmachung des atmosphärischen Stickstoffs zum Gegenstande haben, abschneidet.

Die Hauptproduzenten sind Norwegen, Schweden, Frankreich, Italien, die Vereinigten Staaten von Nordamerika, Deutschland (welches in Piesteritz die größte Kalziumkarbidfabrik der Welt besitzen dürfte). In England, das sich lange der eigenen Fabrikation enthielt, wurden neuerdings auch 2 Werke aufgestellt.

Da der Energieverbrauch, selbst bei billiger Kraft noch immer 20—25 % der Gesamtkosten bei der Erzeugung ausmacht, bei teurerer Kraft entsprechend mehr, ist es nur natürlich, daß man die Werke an die großen billigen Wasserkräfte zu verlegen sucht, und daß vorwiegend diejenigen Länder, welche über solche Kräfte verfügen Hauptproduzenten sind. Aber auch die Erdgasquellen wurden als Energiequelle für die Karbidfabrikation herangezogen, z. B. in Dicsó Szent Marton, welches heute Rumänien gehört.

Während des Krieges entstanden wohl Karbid- und Kalkstickstofffabriken auch an Orten teurerer Kraft, diese Werke sind aber nach dem Kriege zum Teile wieder stillgelegt worden, als sie der Konkurrenz nicht standhalten konnten.

Im Jahre 1911 existierten etwa 75 Karbidfabriken, welche insgesamt rund eine Viertel Million Tonnen Kalziumkarbid herstellten.

Im Jahre 1922 gab es schon rund 100 Karbidwerke und ihre Jahresproduktion war auf etwa 1,1 Millionen Tonnen gestiegen. In zehn Jahren hat sich also die Produktion etwa vervierfacht.

Die heutigen Werke verfügen zusammen über rund 600 000 Kilowatt, also über etwa ein Drittel der gesamten für elektrochemische Zwecke dienstbar gemachten Kraft.

Nach Caro betrug die deutsche Karbidproduktion

1923	70000 Tonnen	1916	40000 Tonnen
1915	16000	„	57000 „

sie ist also in zehn Jahren auf das Achtfache gestiegen.

¹⁾ Schlumberger (Z. angew. Chem. 1927, S. 141) berechnet, daß die Verluste (4% in den Leitungen, 4% im Transformator, 25% durch Leitung und Strahlung, 3% für Verdampfung) 36% betragen, also nur 64% der Energie nutzbar gemacht werden bei 4 KWStd Verbrauch pro t Karbid; cf. auch Baumann (Chem. Ztg. 1926, S. 629. 1927 S. 251).

Von der Gesamtproduktion entfielen 1923: 375 000 Tonnen, das sind also rund 60% auf die drei Werke Trostberg, Piesteritz und Waldshut.

In der Schweiz liegt die Karbidfabrikation gegenwärtig darnieder, die Leistungsfähigkeit der Werke soll zwar 120 000 Tonnen im Jahre betragen, doch soll die Produktion, welche 1918 noch 76 000 Tonnen betrug 1925 bis auf 40 000 Tonnen gesunken sein.

In Frankreich bestehen seit dem Jahre 1922 nicht weniger als 21 Anlagen denen etwa 100 000 Kilowatt zur Verfügung stehen.

Italien hat während des Krieges 13 neue Karbidfabriken gebaut.

Die Hauptmenge (etwa 60%) des erzeugten Karbids wird zur Herstellung von Kalziumzyanamid und von organischen Verbindungen verwendet.

B. Verwertung des Kalziumkarbids und des Azetylens.

Die Bedeutung, welche die Karbidindustrie besitzt, ihre Stellung in der chemischen Großindustrie und ihre Entwicklungsfähigkeit ließe sich nur unvollständig beurteilen, wenn man nicht auch die Herstellung jener Produkte beleuchten würde, für welche Karbid das Ausgangsmaterial bildet und die somit als ein weiteres Glied dieser elektrothermischen Fabrikation anzusehen ist vor allem die Gewinnung von Kalkstickstoff (Kalziumzyanamid), welches direkt verwendet, oder auch zur Bildung von Harnstoff, Ammoniak usw. herangezogen werden kann, die Überführung von Azetylen in Azetylaldehyd, Alkohol, Essigsäure und andere organische Verbindungen, die Herstellung von Cyaniden u. a m

1. Kalziumzyanamid (Kalkstickstoff) und die daraus gewonnenen Produkte.

a) Bildungsweise.

Diese heute in großtem Maßstabe hergestellte Verbindung war in den Neunzigerjahren noch wenig bekannt, sie wurde zuerst von Drechsel beschrieben¹⁾, welcher sie beim Schmelzen von Kalziumzyanat neben CO₂ erhielt, dann von Meyer, der sie beim Glühen von Melam (C₆H₉N₁₁) — einem Produkt, das er aus den Rückständen der Thioharnstoffbereitung aus Rhodanammonium erhielt — mit gepulvertem Kalziumhydroxyd gewann²⁾.

Obgleich die Bindung von Stickstoff durch Kalziumkarbid, wie neuere Untersuchungen ergeben haben unter bedeutender Wärmeentwicklung vor sich geht und sie, einmal eingeleitet, stürmisch fortschreitet, war es anfangs nicht leicht, dies festzustellen, oder die Absorption gar zielbewußt herbeizuführen. Ein so glänzender Experimentator, wie Moissan³⁾ stellte 1894 fest, daß reines Kalziumkarbid bis 1200 Grad keinen Stickstoff absorbiert, 1895 beobachteten aber Frank und Caro⁴⁾, daß Bariumkarbid mit Kali, Potasche und Kohle gemischt, Stickstoff absorbiert wenn man ihn mit Wasserdampf über das glühende Gemisch leitet. Sie glaubten dabei Bariumzyanid dargestellt zu haben, und es war die Hoffnung einen neuen Weg zur wirtschaftlichen Herstellung von Erdalkalizyaniden gefunden zu

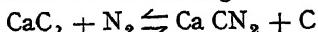
¹⁾ Journ f. prakt. Chemie (2) XVI, 205 (1877)

²⁾ ib (2) XVIII, 425 (1878)

³⁾ Comptes rend (1894)

⁴⁾ D. R. P. 883 63

haben, welche sie veranlaßte die einmal begonnenen Versuche fortzusetzen. Die Überproduktion an Kalziumkarbid in den letzten Jahren des neunzehnten Jahrhunderts und das fast gleichzeitig aufgeworfene Stickstoffproblem bildeten einen mächtigen Ansporn dazu, derartige Versuche energisch aufzugreifen und so geschah dies denn auch bald von mehreren Seiten. F. Rothe, welcher um dieselbe Zeit die Einwirkung von Stickstoff auf Karbide untersuchte, stellte, im Gegensatz zu Frank und Caro fest, daß es wesentlich sei, den Stickstoff ungemischt, im reinen Zustande anzuwenden und ihm war es auch vorbehalten 1898 den Nachweis zu erbringen, daß das Produkt der Absorption nicht Cyanid sondern Zyanamid sei, dessen Bildung in einer Operation nach der Gleichung:



erfolgt. Es entspricht der Konstitutionsformel $\text{Ca} = \text{N} — \text{C} — \text{N}$ und ist mit dem Dinitrid $\text{Ca} \equiv \text{N} \text{---} \text{N} \equiv \text{Ca}$ isomer, das sich u. a. daraus durch Einwirkung von Bakterien bildet

Frank und Caro wußten die Mitarbeit Rothes zu gewinnen und die Resultate seiner Arbeiten bilden den wesentlichen Inhalt ihrer deutschen Patente 108 971, 116 087, 116 088.

Es ergab sich später, daß der nach der eben angeführten Reaktionsgleichung herrschende Gleichgewichtszustand bis gegen 1100 Grad nahezu vollständig nach der rechten Seite der Gleichung verschoben ist und daß er sich mit steigender Temperatur und mit sinkendem Druck des Stickstoffs in zunehmendem Maße nach links verschiebt. Eine grundliche Erforschung dieser Verhältnisse steht noch aus; doch erklärt die ungünstige Lage des Gleichgewichtes bei der hohen Temperatur der Karbidbildung (über 1600 Grad s. S. 19f.), die Mißerfolge bei Versuchen, Zyanamid durch direktes Einleiten von Stickstoff bei der Herstellung von Karbid zu gewinnen. (Das bei der Karbidbildung auftretende Kohlenoxyd wirkt allerdings auch störend.)

Die Zersetzung des Kalziumzyanamides, welche noch bei 1300 Grad weitgehend ist und die Schwierigkeit aus Kalziumkarbid und Stickstoff bei tieferen Temperaturen genugend stickstoffreiche Produkte zu erhalten, standen der Durchführung dieser Reaktion lange im Wege und es bedurfte der technischen Vorarbeit eines Jahrzehntes, um die Bedingungen kennen zu lernen, unter denen der Prozeß technisch durchführbar ist.

Den ersten durchschlagenden Erfolg wußte Polzenius zu erzielen, welchem es gelang die Reaktionstemperatur durch Zusatz von Chloriden, insbesondere von Chlorkalzium, um etwa 400—500 Grad herabzusetzen und im Temperaturgebiet von 800—900 Grad ein praktisch vollkommen durchazotiertes Produkt zu gewinnen¹⁾, während Frank und Caro und ihre Mitarbeiter bisher bei Temperaturen von 1000 Grad und darüber arbeiten mußten, bei welchen erhebliche Materialschwierigkeiten auftraten und doch keine sehr weitgehende Azotierung erreicht wurde.

Eine katalytische Wirkung wurde auch bei andern Zusätzen beobachtet,

¹⁾ D R P 163 320 auf die Gesellschaft für Stickstoffdunger Westeregeln, später auf die Gesellschaft für Stickstoffdunger Knaapsack übertragen.

insbesondere erwies sich auch Fluorkalzium nach Carlson¹⁾ als brauchbarer Katalysator, selbst Kalk (ferner Pottasche, Soda, Alkalichlorid usw.) wirkt bis zu gewissem Grade günstig ein und dadurch erklärt es sich wohl, daß Frank und Caro, welche beim Überleiten von Wasserdampf über das Karbid Kalk aus demselben freimachten, wie auch Roth mit technischem (kalkhaltigem) Karbid ohne Wasserdampf eine Absorption beobachteten konnten, während ein Meister wie Moissan mit reinen Materialien nichts davon bemerkt hatte.

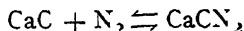
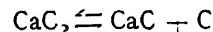
Am gunstigsten wirkte ein Zusatz von 10% hochkalzinierter Chlorkalzium und mit diesem Zusatz gelang es Polzenius bzw. der Gesellschaft für Stickstoffdunger Westeregeln, welche die Patente Polzenius' zur Ausführung brachte, zuerst im Jahre 1905 Kalziumzyanamid technisch herzustellen. In sehr großem Maßstabe wurde das Polzenius-Verfahren dann in den Werken Knapsack, Groß-Kayna und den Lonza-Werken Basel bzw. Gampel ausgeführt.

Erst später gelang es der mit Leilewe von Frank und Caro, der Dynamit-A.-G. Nobel, Siemens & Halske und der Deutschen Gold- und Silberscheide-Anstalt gebildeten Interessengruppe, der Cyanid-Gesellschaft in der Anlage in Piano d'Orta die Fabrikation auch ohne Katalysator mittels der sogenannten „Initialzündung“ dadurch zu ermöglichen, daß sie nur einen kleinen Teil des Karbids durch elektrische Erhitzung (oder durch einen Zundkörper, wie Aluminium, oder ein Gas wie Sauerstoff, Luft, Chlor usw.) auf höhere Temperatur bringen und die exothermische Reaktion so einleiten, die dann lebhaft fortschreitet.

Die erste, in Piano d'Orta in Betrieb gesetzte Anlage hatte eine Leistungsfähigkeit von 40 Tonnen im Tag, später entstanden acht andre Werke, deren größtes (Piesteritz) 600 Tonnen täglich erzeugen kann.

Für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses ist es ungünstig, daß er nicht in einem Zuge durchgeführt werden kann, weil die Temperatur im Karbidofen für den Azotierungsvorgang zu hoch ist, und daß man auch den Stickstoff auf das erkaltende Karbid nicht einwirken lassen kann, weil die aus dem Schmelzfluß erstarrte Masse dem Stickstoff eine zu kleine und ungünstige Oberfläche darbietet, so daß man sich dazu gezwungen sieht, das Kalziumkarbid erst völlig erkalten zu lassen, es dann erst zu pulvern und wieder auf die Reaktionstemperatur im Stickstoffstrome zu erwärmen, — ein Umweg, der die Gewinnung erheblich verteuert.

Ehrlich, welcher die Bildung und Zersetzung des Kalziumzyanamids untersucht hat²⁾ hält es für wahrscheinlich, daß diese in folgenden zwei Stufen vor sich geht



und nicht etwa über Zyanid, wie verschiedentlich angenommen wurde. Für die letztere Phase berechnet er die Warmetonung zu 61400 Kal und glaubt auf Grund des Nernstischen Theorems, daß die Warmetonung der Kalk-

¹⁾ Brit Pat. 15 545 (1906)

²⁾ Z f Elektrochemie 1922, 529.

stickstoffreaktion von diesem Wert nicht sehr verschieden sein kann, vermutlich aber etwas größer ist.

D o l c h hat¹⁾ auf Grund anderer Annahmen über den Reaktionsmechanismus die Wärmetonung zu 58 700 Kal. angegeben.

F r a n c k und H o c h w a l d berechnen die Azotierungswärme auf Grund von Verbrennungswärmen zu 70—71 000 Kal bei Zimmertemperatur, auf Grund von Messungen des Dissoziationsdruckes auf 61—62 000 Kal bei 1100 Grad²⁾.

Das Massenwirkungsgesetz läßt voraussehen, daß die Azotierung durch Steigerung des Stickstoffdruckes begünstigt werden muß. In der Tat hat L i d h o l m³⁾ gefunden, daß die Reaktion bei einer Steigerung des Stickstoffdruckes auf 5—10 Atmosphären so heftig wird, daß man inerte Stoffe, wie Sand oder dgl. zumischen, oder unreineres (minder „gashaltiges“) Karbid verwenden muß, um die Temperatursteigerung bei der Einwirkung einzudammen.

Nach der Erforschung der gunstigen Reaktionsbedingungen mußten auch noch die apparativen Fragen gelöst werden. Es erschien natürlich wünschenswert, die Fabrikation in kontinuierlich wirkenden Apparaten durchzuführen zu können, aber die hohen Temperaturen, bei welchen sie vor sich geht, die lange Dauer der Einwirkung, welche für die durchgreifende Azotierung erforderlich ist, die Schwierigkeit und Wichtigkeit der genauen Temperaturregelung, das Zusammenbacken des Produktes, das eine selbsttätige Fortbewegung des Materials auch bei Zumischung inerter Stoffe oder fertigen Kalkstickstoffs behindert ließen die Verwendung von Drehöfen, die von vornherein geeignet scheinen konnten, nicht zu. Von mechanisch betriebenen Apparaten scheint höchstens der elektrisch geheizte Etagenofen C a r l s o n s⁴⁾, in welchem das Material durch Ruhrflugel gekruckt und von einer zur andern etagenformig übereinander Platten herabgefördert wird, technisch verwendet worden zu sein, als man das Zusammenbacken des Zynamids durch Zusatz von 35 % Sand od. dgl. zu beheben wußte. Ein Drehrohrofen der L o n z a - Werke⁵⁾ durfte kaum zur Verwendung gelangt sein.

Von den zwei Verfahren, welche allein wichtig geblieben sind, das P o l z e n i u s und das von der F r a n k - C a r o - Gruppe ausgearbeitete Verfahren wird keines in mechanischen Apparaten ausgeführt. Das erstere wird kontinuierlich in Kanalofen, das letztere diskontinuierlich in Azotierungsbehältern mittels „Initialzündung“ durchgeführt.

b) Darstellung nach Polzenius.

Dieses Verfahren grundet sich, wie bereits eingangs bemerkt wurde, auf die katalytische Wirkung beigemengter Chloride, insbesondere von Chlorkalzium. Die Rolle welche der Katalysator bei dieser Reaktion spielt ist von

¹⁾ ib 1920, 455

²⁾ XXX Hauptversammlung der Bunsengesellschaft.

³⁾ F P 469 045, Brit. Pat 28 524 (1913).

⁴⁾ F P 417 054 (1910) einen Etagenofen beschreibt auch V. T h r a n e, Norweg.

Pat 20 777

⁵⁾ D. R. P. 312 934

mehreren Seiten untersucht worden¹⁾. Sie wird wohl dadurch erklärt, daß die Wirkung des Chlorkalziums darin gipfelt, die festen Deckschichten, welche sich bei der Azotierung zunächst bilden, zu verflüssigen (Chlorkalzium setzt auch den Schmelzpunkt von Karbid herab) und dadurch den Fortschritt der Reaktion zu erleichtern ein Eindringen ins Innere zu ermöglichen. Gleichwohl muß das Karbid in feinstgemahlenem Zustande zur Anwendung gebracht werden und es wird dazu mit 10 % seines Gewichtes hochkalzinierten Chlorkalziums in Rohrmühlen im Stickstoffstrom behandelt (Sauerstoff bzw. Luft muß wegen der Explosionsgefahr ferngehalten werden). Dieses Gemisch wird in perforierte eiserne Behälter eingefüllt, die man zu mehreren über- und nebeneinander auf Plateauwagen lädt, welche man der Reihe nach in einen Kanalofen einschiebt.

Der Kanalofen stellt ein mit Eisentüren verschließbares eisernes Rohr vor, das von Chamottemauerung umgeben ist, in welche Leitungen für Feuergase, weiterhin aber Hohlräume für das Durchleiten von Kühlung ausgespart sind. Die Plateauwagen werden, einer nach dem anderen langsam derart durch den Ofen geschoben, daß beim Einschieben eines neuen Wagens, der letzte Wagen auf der entgegengesetzten Seite des Ofens herausgestoßen wird. Ein Strom reinen Stickstoffs wird den Wagen entgegengeführt.

Die ersten Wagen gelangen so am Anfang des Kanalrohrs mit abziehendem schon heißem Stickstoff in Berührung, welcher die Charge vorwärmst, bei weiterem Fortschreiten gelangen sie in die Zone des Kanals, welche durch Heizgas erwärmt wird und in welcher sie auf die für die Azotierung erforderliche Temperatur gebracht werden. Wenn dies erreicht ist, schiebt man sie durch Einrücken neuer Wagen weiter vor, sie gelangen dabei in eine Zone, in welcher die Reaktion bis zur Erschöpfung des Karbids vor sich geht und endlich in das Ende des Kanalrohrs, in welchem das Produkt durch den eingeleiteten, noch kalten Stickstoff und notigenfalls auch durch Kühlung des Kanalrohrs von außen durch Luftzirkulation soweit abgekühlt wird, daß es ohne besondere Vorsichtsmaßregeln herausgenommen, und weiter verarbeitet werden kann. Um die Temperaturen im Kanalofen zu regeln, erfolgt die Einleitung kalten Stickstoffs an mehreren Stellen des Rohres in leicht steuerbarer Weise. Der Heizstoffverbrauch beim Anheizen der frischen Chargen ist gering, die bei der Azotierung freiwerdende Warmemengen, welche sich auch auf das überschüssige Stickstoffgas überträgt, reicht fast vollständig zur Anheizung aus.

Nach A. J. Almand und E. R. Williams²⁾ sind die zylindrischen Kanalöfen in Knapsack 45,75 cm lang bei 1,83 m Durchmesser, die Plateauwagen, welche man auf Gleisen einrollt nehmen je 14 Kästen auf. Diese perforierten Eisenblechkästen von 76 · 50 · 33 cm Außenmaß werden mit Zertungspapier ausgelegt, ehe man das Karbidpulver einfüllt. 28 solcher Kästen (also 2 Plateauwagen) werden pro Charge in den Ofen eingeführt. Ist der Ofen beschickt, so werden die gußeisernen Türen luftdicht verschlossen, die Beheizung mit Gas beginnt und sie wird abgestellt, sobald das

¹⁾ Bredig, Z. f. Elektrochemie XIII, 69, 605, Forster u. Jacoby ib XIII, 101, 820 Polzenius, Chem. Ztg. XXXI 958 Kühlung, Ber. XL, 310 Rudolf, Z. f. anorgan. Chem. LIV 170 Pallacci (K_2CO_3), Z. f. Elektrochemie XIV, 565

²⁾ Chem. Ztg. 1919, p. 804, 833.

Karbid heiß genug geworden ist, gleichzeitig beginnt man mit dem Einleiten von Stickstoff. Die Absorption setzt sofort ein, während die Temperatur des Karbids bei vorschreitender Absorption weiter ansteigt und durch den Gasstrom geregelt wird. Der Vorgang des Anheizens und Azotierens nimmt 28 Stunden in Anspruch. Beim Anheizen geht etwas Carbid durch Oxydation verloren, die Blöcke überziehen sich mit einer dichten Kalkschicht, welche vom fertigen Blocke nach dem Abkuhlen entfernt wird, ehe man den Block zerschlägt, zerstampft und zermahlt.

Nach dieser Beschreibung scheint die Herstellung auf diskontinuierlichem Wege zu erfolgen.

Die A. G. für Stickstoffdünger gibt an¹⁾, daß äußerst feinpulvrige, durchaus innige Gemische mit Chlorkalzium oder Fluorkalzium schon bis 650—750° Stickstoff glatt aufnehmen.

Der Stickstoff wurde im Knapsack und Groß-Kayna lange Zeit mittels Kupferspänen aus Luft isoliert, doch scheint man in diesen Werken, wie in den andern dazu übergegangen zu sein, ihn durch Luftverflüssigung zu gewinnen.

c) Darstellung nach Frank-Caro bzw. der Cyanid-Ges.

Die Cyanid-Gesellschaft führt die Azotierung des gleichfalls in Mühlen vorher feingemahlenen Karbids in relativ kleinen Einheiten durch. Die Chargen werden in aus Bandseisen oder gelochtem Blech hergestellte, mit Wellpappe ausgelegte, etwa zylinderförmige Korbe *K* gefüllt, welche etwa 750 kg fassen, also fast 1 Tonne Kalkstickstoff liefern.

In ihre Mitte ist ein Kohlestab *C* Abb. 135 von etwa 1 cm Starke angeordnet, welcher als elektrischer Heizwiderstand ausgebildet ist und für die Einleitung der Initialzündung dient, welche es erst ermöglichte, die Darstellung fabrikgemäß durchzuführen und die Überhitzungen auszuschließen, welche beim Anheizen von außen früher auftraten. Die Korbe *K* werden mittels Laufkrahn in die Azotierungsbehälter *B* eingesetzt, welche man durch Deckel luftdicht verschließt. Der Prozeß wird dadurch eingeleitet, daß man die Elektrode *C* an den Strom schließt und mit der Gegenelektrode *O* in Berührung

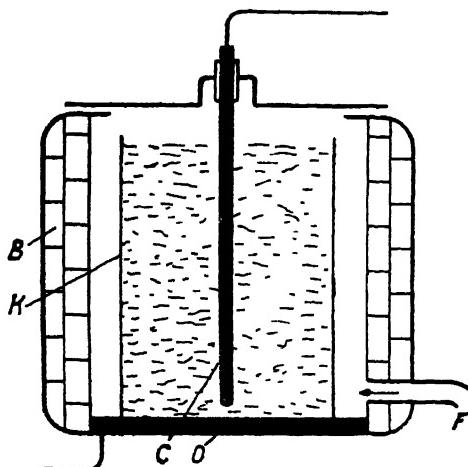


Abb. 135

bringt. Die dabei auftretende Joulesche Wärme heizt den Einsatz vor und verkohlt seine Pappeumkleidung, so daß er nunmehr frei mit dem bei *F* eingeleiteten Stickstoff in Berührung treten kann. Da der Prozeß exotherm ist, schreitet die Erhitzung der Masse während der Azotierung fort, ohne daß

¹⁾ D. R. P. 299 142.

weiter Wärme zugeführt zu werden braucht, der Heizstrom kann also wieder abgestellt werden.

Der Stickstoff wird durch Rektifikation von Luft gewonnen und weist einen Reinheitsgrad von 99 % auf. Sobald der Azotierungsprozeß im Gange ist, wird der Stickstoff in die Behälter eingesaugt und ein daran angebrachtes Manometer zeigt einen Unterdruck an. Das Aufhören dieses Minderdrucks zeigt die Beendigung der Azotierung an, welche 24—30 Stunden in Anspruch nimmt. Die beim chemischen Umsatz entwickelte Wärme bringt den Einsatz, der bei der Stickstoffaufnahme auch an Volumen zunimmt, stellenweise zum Schmelzen, die fertige Charge bildet daher eine zusammengesinterte Masse, welche sich fest an den Eisenkorb gedrückt hat und die, noch heiß, mit demselben herausgehoben und in eine Kühlhalle befördert wird, wo man sie 24 Stunden sich selbst überläßt. Löst man nach dieser Zeit den Einsatz vom Korb, so erleichtern zwar verkohlte Papperreste, welche sich zwischen Charge und Korb erhalten haben stellenweise die Trennung der steinhart gewordenen angebackenen Masse vom Korb; doch erfolgt diese an anderen Stellen recht schwer, meist erst nach starkem Anwärmen u. dgl. denn beim Erkalten schwindet zwar das Eisenblech, welches die Wärme schneller ableitet, nicht aber der Masseblock, er dehnt sich im Gegenteil an den Stellen, an welchen er mit Luft in Berührung kommt aus, und wächst gleichsam in die Spalten oder Lochungen des Korbes hinein. Die Verbindung wird dadurch eine feste und innige und läßt sich nicht leicht lösen. Man sieht sich meist dazu gezwungen, den Block innerhalb des Korbes zu zertrümmern, oder ihn durch eigene Pressen herauszudrücken, um ihn herausbringen zu können. Die Lebensdauer der Korbe ist bei solcher Mißhandlung nur eine sehr beschränkte, zumal da ihr Material durch die hohe Temperatur in Kontakt mit Kohle und Stickstoff schädliche chemische Veränderungen erleidet.

Die hierdurch notwendig werdende fortwährende Reparatur und Erneuerung der Korbe verursacht hohe Spesen, denn da man in jedem Behälter weniger als ein Tonne Kalkstickstoff auf einmal herstellt und 1—1½ Tage dazu braucht, ist die Zahl der Azotierungsgefäße, welche für eine größere Produktion erforderlich sind, eine recht große. Sie zahlt bei mittelgroßen Fabriken nach mehreren Hunderten, über tausend, bei sehr großen. Die Reparatur- und Erneuerungskosten erreichen daher leicht sechsziffrige Zahlen im Jahre.

Durch einen einfachen Kunstgriff hat es *Die nemann in Pieseritz* verstanden, diese Schwierigkeiten und die durch stete Reparatur hervorgerufenen Unkosten dadurch wesentlich zu verringern, daß er den Einsatz noch heiß aus dem Korb sturzt. Ein einfaches Entleeren der Charge in glühendem Zustande, wäre für die Bedienungsmannschaft zu gefährlich. *Die nemann* verfährt¹⁾ nun so, daß er den Korb zunächst durch einen Deckel abschließt, welcher etwa 10—15 cm von der Oberfläche der Charge abstehst und jetzt den Korb, in noch glühendem Zustande, sturzt. Der noch weiche Masseblock rutscht dabei herunter, kommt auf den Deckel (welcher nun den Boden bildet), zu liegen und löst sich dabei glatt von den Wandungen des Korbes. Ein nachtragliches Anbacken des Masseblockes an den Eisenblechdeckel

¹⁾ D. R. P. 309 173 (1918).

(bzw. -boden) kommt kaum vor, so daß die Schwierigkeiten der Korbentleerung fast ganz behoben erscheinen.

Diese Art der Korbentleerung steht schon langer in Gebrauch, sie hat sich im Dauerbetriebe bestens bewahrt

D u c h e m i n hat einen Einsatzofen konstruiert, in welchem der Stickstoff zwangsläufig durch die Charge hindurchgeführt wird¹⁾, doch hat sich diese Konstruktion anscheinend nicht sehr bewahrt

Hingegen steht ein Einsatzofen nach Abb 136 mit zwangsläufiger Führung der Gase in vertikaler Richtung bei den Bayrischen Stickstoffwerken in Gebrauch²⁾

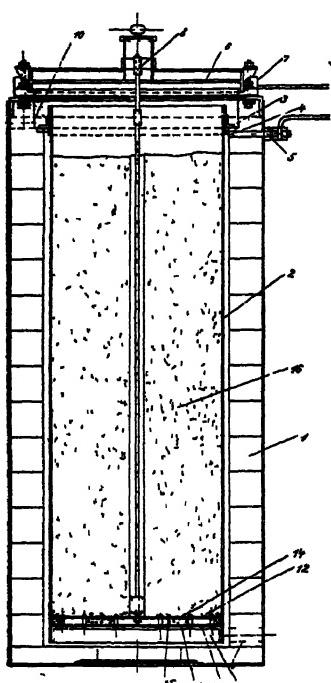


Abb. 136

Während sonst das Gas durch die Seitenöffnungen des Korbes zum pulverförmigen Material dringt und dieses durch Auskleiden des Korbes mit Wellpappe, welche späterhin verkohlt am Herausfallen gehindert wird, dichten die Bayrischen Stickstoffwerke den Korb seitlich gegen den ausgemauerten Behälter ab, führen das Gas von unten ein, oben ab (oder umgekehrt) und verwenden einen gelochten Boden. Um das Herausfallen des Pulvers durch die Bodenöffnungen zu verhindern, stellen sie den Boden aus zwei gelochten Platten her, deren Bohrungen gegeneinander versetzt sind und legen zum Abschluß zu unterst grobkörniges Material, z. B. trockenen Koks, Kalk, Kieselsteine oder dgl. Auf der Abb 136 stellt 1 die gemauerte Ofenwandung, 2 den Einsatz, der mit seinem Ring aus Winkeleisen 3 auf dem Vorsprunge 4 aufliegt und dadurch mit der Stromzuführung 5 in Kontakt steht, 6 stellt den Deckel, 7 die zweite Stromzuführung, 8 die Heizelektrode für die Initialzündung dar. Der Stickstoff wird bei 9 eingeführt, bei 10 abgeleitet. Die Bodenplatten 11 und 12, deren Bohrungen 13 und 14

gegeneinander versetzt sind, nehmen in ihren Zwischenraum Koks oder anderes grobkörniges Material 15 auf, welches man mittels eines Besens durch die Öffnungen der oberen Platte hineinkehrt, es lagert sich in seinem natürlichen Boschungswinkel dort ab und läßt das eingestromte Gas durch Abb. 137 stellt eine andere Ausführungsform des Bodens dar, welcher dann durch ringförmige kompakte Platten 17, 18, 19, 20 abgeschlossen ist, die treppenrostartig übereinander gestellt sind, so daß beim Auskippen des fertig azotierten Gutes der lose aufliegende Boden mit herausgekippt wird.

Die Bayrischen Stickstoffwerke führen das Gas relativ schnell durch die Azotierungsofen, um die, während des Prozesses auftretende

¹⁾ D R P 332 477 (1919)

²⁾ D R P 392 456 (1924)

Fremdgase (Wasserstoff usw.) welche die Azotierung hemmen, fortzuspulen und führen das Gas nach Entfernung dieser fremden Beimengungen dem Prozeß in gereinigtem Zustande wieder zu¹⁾. Sie wollen ferner die Arbeit beim Azotieren dadurch verbessern, daß sie mehrere Azotiersätze in einen Azotierungsbehälter unterbringen.

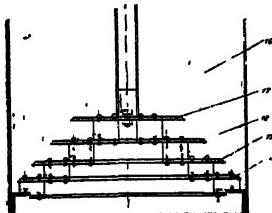


Abb 137

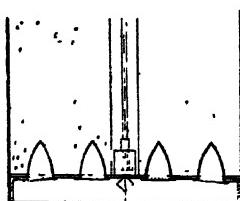


Abb 138

Die Größe der Behälter, welche die Körbe aufnehmen, wird so bemessen, daß die Reaktion von einer Zündungsstelle aus eingeleitet werden kann, wobei die Warmestrahlung beim Prozeß besser ausgenutzt und größere Karbidmengen auf einmal in Behandlung genommen werden können. Dadurch soll sich die Reaktionsdauer verkurzen, der Azotierungsgrad um 10—15 % erhöhen lassen²⁾.

d) Kontinuierliche Prozesse.

Von mechanischen, kontinuierlich arbeitenden Öfen haben sich bisher nur die von Carlsson zuerst verwendeten Etageofen²⁾ praktisch bewahrt, in welchen das Karbid mit Katalysatoren und mit warmeaufnehmenden Verdunnungsmitteln (Sand) oder dgl. vermengt, in Arbeit genommen wird. Solche Öfen, bei welchem die Charge durch Ruhrarme, Kratzer od. dgl. von Etage zu Etage herabgekrückt wird, stehen in Schweden in Verwendung. Die A. B. Nitrogenium in Stockholm hat sie dadurch verbessert daß sie das Umrühren und Weiterbefordern der wieder mit 10—25% (vorzugsweise 25%) Sand und einem Katalysator (vorzugsweise Fluorkalzium) versetzten Masse durch hin- und hergehende harkenähnliche oder pflugscharähnliche Werkzeuge besorgt, welche bei ihrer Vorwärtsbewegung das Material durchgraben und es gleichzeitig vorwärts schieben, beim Zurückgehen sich aber von der mit Material bedeckten Platte abheben und parallel zu ihr im Gasraum in die Anfangsstellung zurückkehren um dann von neuem das Material zu durchpflügen usw. Die Kublung der Werkzeuge auf ihrem Rückwege erschwert das Ansetzen fester Klumpen an dieselben und wirkt gunstig. Durch diese Art der Bearbeitung erhält man ein besser durchazotiertes Produkt (bis zu 25 % N), das keine Karbidklumpen einschließt und ein Gut liefert, welches eine poröse koksartige Konsistenz aufweist und sich leicht zerkleinern läßt.

Eine andre kontinuierliche von Totani angestrebte Herstellung weise durfte noch nicht über das Versuchsstadium hinzukommen sein.

Drehrohrofen sind mehrfach erprobt worden, doch haben sie sich anscheinend bisher nicht bewahrt, obwohl ein kontinuierliches Arbeiten mit ihnen sehr bequem wäre. Die Hauptschwierigkeiten, welche sich ihrer Verwendung in den Weg stellen sind die relativ lange Zeitspanne der Reaktion

1) D. R. P. 326 613 (1918), 392 456

2) D. R. P. 325 152, 330 165

sowie die teigförmige Konsistenz, welche das Material während der Behandlung annimmt und die dazu führt, daß es sich an die Wände anlegt statt bei der Rotation der Trommel immer wieder herabzufallen. Im Carlson-Ofen hat sich diese letztere Schwierigkeit durch Sandschutz beheben lassen, doch scheint eine solche Maßregel bei der Verwendung von Drehtrommeln nicht ausreichend zu sein.

Ein Drehrohrofen, bei welchem der Stickstoff im Kreislauf erhalten wird und zur Temperaturregelung dienen soll, beschreibt u. a. das Elektrizitätswerk L o n z a¹⁾ doch steht er, wenn er überhaupt in Betrieb genommen wurde, dort nicht mehr in Verwendung.

Mehrere Konstruktionen stammen von Polysius, welcher den Ofen mit Quarzit, Zement oder Klinker ausfuttern will und die Schwierigkeit des Anbackens, Anlegens der Masse an die Ofenwand dadurch zu bekämpfen sucht, daß er seine Außenwand in dem Teile, in welchem die Reaktion stattfindet durch Wasser abkuhlt²⁾.

e) Das Produkt und seine weitere Verarbeitung.

Das technische Kalziumzyanamid enthält 20—22 % Stickstoff, die chemisch reine Verbindung würde rund 35 % Stickstoff enthalten. Die Differenz erklärt sich daraus, daß das Produkt aus unreinem, bloß 75—85%igem Kalziumkarbid hergestellt wird, von welchem noch ein Rest von 0,25—3 % unverändert zurückbleibt und daß es die, bei der Azotierung abgespaltene graphitische Kohle einschließt.

Das mit Katalysatoren hergestellte Zyanamid unterscheidet sich durch einen Halogengehalt (beim Polzenius-Verfahren Chlor, beim Carlson-Verfahren Fluor) von den ohne Katalysator hergestellten Produkten. Wenn keine Überhitzungen oder anderweitige Störungen bei der Azotierung auftreten, ist es meist besser durchazotiert wie das ohne Katalysator hergestellte Produkt, welches meist noch 2—3% unverändertes Karbid enthält, während das Polzenius-Produkt meist weniger wie 1%, in gunstigen Fällen nur $\frac{1}{4}$ % einschließt.

Das steinharte Produkt muß gebrochen (meist noch gestampft) und gemahlen werden, es ist also sowohl vor, wie nach der Azotierung eine weitgehende Zerkleinerung erforderlich. Das zerkleinerte Produkt stellt ein graues Pulver vor, seine ungefähre Zusammensetzung ist⁴⁾.

	nach Polzenius	nach Frank-Caro
N	ca. 21 %	20—21 %
C	, 17 %	17—18 %
Cl	5 %	0 %
CaO	54 %	56—57 %

Den Rest bilden verschiedene Verunreinigungen, welche aus dem Karbid stammen, wie Kieselsäure, Ferrosilizium usw.

¹⁾ D R P 338 275

²⁾ D R P 312 934.

³⁾ D R P 329 961, 330 943

⁴⁾ cf. Krauß

Einer Beschreibung der Anlage Muscle Shoals wird folgende Analyse beigelegt¹⁾)

CaCN ₂	63 %
CaC ₂	2 %
CaO	13 %
CaS	1 %
freier C	11 %
SiO ₂	3 %
MgO	2 %
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	2 %
Verschiedene Verunreinigungen	3 %

Caro gibt²⁾ folgende Analyse für Durchschnitts-Roh-Produkte an:

CaCN ₂	52 %
CaO	21 %
C	14 %
SiO ₂	2 %
Eisenoxyd, Tonerde usw.	4 %

welche davon ziemlich verschieden ist.

Den Brennstoff- und Kraftaufwand gibt³⁾ er zu 3,3 kg Koks oder 2,5 kg Koks und 0,9—1 kg Kohle neben 15—17 Kilowattstunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs an und teilt mit, daß sich der Brennstoffverbrauch durch Ausbildung der Anlage auf etwa 2,8 kg Koks verringern ließe.

Dagegen bringt B esem felder⁴⁾ folgende Aufstellung für den Brennstoffverbrauch pro kg Stickstoff im Kalkstickstoff:

- 2,740 kg bei der Karbiderzeugung,
0,220 kg Elektrodenkohle bei der Karbiderzeugung,
1,200 kg Kohle zur Gewinnung gebrannten Kalks für Karbid,
0,015 kg Elektrodenkohle für die Initialzündung bei der Azotierung,
0,170 kg Teerol für die Entstaubung des Kalistickstoffs,
0,075 kg Koks und Briketts zur Trocknung des Flüßspades (Carlson) und
zur Gewinnung von CO₂ (s w. u.).
-
- 4,420 kg Brennstoff und 15,9 Kilowattstunden.

Der Karbidgehalt des Kalkstickstoffs hat zur Folge, daß das Produkt unter Einwirkung der Feuchtigkeit der Luft oder von Wasser Azetylen entwickelt. Eine Explosionskatastrophe, welche auf dem norwegischen Dampfer „Snorre“ vorgekommen ist und auf die Azetylenentwicklung aus Kalkstickstoff zurückzuführen war, bestimmte die norwegische Regierung, ein Gesetz herauszugeben, welches den höchsten zulässigen Gehalt von Karbid im Zyanamid mit 0,2 % festsetzte und die Versendung karbidreicher Produkte verbot.

1) El. Met Eng 1919, 8; Electric Wrold 1919, 1677, 1729

2) Chem Ztg 1911 weitere Analysenangaben Monnier, Chem Ztg XXXV, 301 (1911), Stutzer, ib 4, 6, Kappes, ib 950, Dinslage, ib 1045, Caro, Z f anorgan Chem 1910, 240

3) Chem Ztg 1919, p 604, 865.

4) Chem. Ztg 1919, S 521.

Da es kaum möglich ist das Karbid bei der Azotierung, selbst nach dem Polzenius - Verfahren sicher bis auf 0,2 % aufzubrauchen, muß es aus dem gewonnenen Produkt entfernt werden. Dies geschieht in den sogenannten Hydromixern, die zumeist aus doppelwandigen Trommeln bestehen, in die durch Düsen, Wasser in feinste Tropfen verteilt, eingeführt wird, während der pulverförmige Kalkstickstoff durch eine Transportschnecke fortbewegt wird. Man benutzt aber auch offene Troge dazu. In der amerikanischen Anlage in Muscle Shoals¹⁾ sind die Entgasertroge beispielsweise 0,91 m breit und 11 m lang, oben offen und nehmen eine Welle mit 0,408 m langen Ruhrarmen auf, welche 50 Touren in der Minute macht und den Kalkstickstoff mit einer Geschwindigkeit von 15 m in der Minute fortbewegt. Beim Durchgang durch den Apparat erwärmt sich das Produkt nur gelinde (stärkere Erhitzung die zur Bildung von Dizyanamid, zur Abspaltung von Ammoniak s. w. u. führen kann, ist zu vermeiden) und fällt vollkommen trocken aus den Tropen. In Knapsack wird das Material mit Wasserdampf behandelt, die Behandlung mit Wasserstaub durfte aber allgemeiner sein. Ein Überschuß an Wasser ist zu vermeiden, weil er Klumpenbildung verursacht

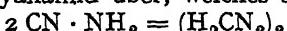
Für die Haltbarkeit des Kalkstickstoffs ist es wichtig, trockenes Produkt herzustellen, weil feuchtes Produkt beim Ablagern, besonders in der Wärme eine Hydrolyse nach.



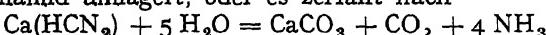
erleidet. Das dabei auftretende saure oder primäre Kalziumzyanamid geht entweder nach



in freies Zyanamid über, welches sich nach



in Dizyandiamid umlagert, oder es zerfällt nach



in Ammoniak, welches verloren geht

Der so nachbehandelte Kalkstickstoff ist in entsprechender Mahlung oder Granulierung zwar ohne weiteres als Dungemittel verwendbar, doch ist seine Handhabung recht unangenehm, weil er viel atzenden Staub entwickelt, so daß er nur mit der Maschine (und da auch nicht gegen den Wind) auszustreuen ist. Das Einatmen von Kalkstickstoffstaub führt, besonders in Verbindung mit Alkoholgenuß zu eigenartigen, wenn auch vorübergehenden und ungefährlichen Vergiftungsscheinungen. Als Dungemittel sehr wirksam, ist es wegen dieser unangenehmen Eigenschaften doch unbeliebt geblieben. Nach Polzenius hergestellter Kalkstickstoff staubt weniger, weil das hygrokopische noch enthaltene Chlorkalzium dem entgegenwirkt, doch ist ein Feuchtigkeitsgehalt, wie schon bemerkt, auch schadlich, weil er den Kalkstickstoff weniger lagerfähig macht und seine teilweise Zersetzung befördert. Deshalb sieht es Carlson als großen Vorzug an, Fluorkalzium als Katalysator zu verwenden, weil es ein nicht hygrokopisches Produkt liefert.

Um die unangenehmen Eigenschaften des Kalkstickstoffs zu mildern, insbesondere das Stauben zu verringern, will Carlson das Produkt durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser verbessern. Das Stauben und

¹⁾ 1 c

besonders die Entwicklung atzenden Staubes ist nāmliech in erster Linie auf den Gehalt des Karbids an ungelöschtem Kalk zurückzuführen, welcher sich nur langsam bei Wasserzusatz hydratisiert. Viele andere Zusätze sind vorgeschlagen worden. Beispielsweise wollen die Ostdeutschen Stickstoffwerke A.-G.¹⁾ trockenen, feingemahlenen Asphalt, die Rhenania²⁾ 5—15 % Silitgestein bei gleichzeitiger Vermahlung, Ross³⁾ Leuzit, Stutzler⁴⁾ Kolloide z. B. Fe(OH)₃, Schröder⁵⁾ soviel MgCl₂ zusetzen, daß das vorhandene CaO gebunden wird, Müller will das Produkt mit Endlaugen der Sulfitzellulose-Fabrikation behandeln, die Bayrischen Stickstoff-Werke A.-G.⁶⁾ wollen es mit Bindemitteln unter hohem Druck zu Briketts pressen usw. Am besten ist es noch, dem Kalkstickstoff 3—4 % schwerere Steinkohlenteerole beizumengen⁷⁾ oder allgemeiner geringe Mengen animalischer, pflanzlicher, oder mineralischer Fette, Öle oder ähnliche in Wasser unlösliche, in der Wärme zerfließlicher Substanzen zuzusetzen. Dadurch wird die Eigenschaft des Materials Wasser anzuziehen zwar nicht behoben, aber die dabei auftretende lokale Temperaturerhöhung wird — vielleicht infolge Fließens des Fettes oder Öles — gemildert. Bei der Wasseranziehung wird deshalb kein Ammoniak ausgetrieben, der Stickstoffverlust beim Lagern wird dadurch wesentlich verringert, das Produkt staubt nicht und ist angenehmer und bequemer zu handhaben.

Trotzdem ist auch dieses Produkt nicht sehr beliebt, wenn auch der Widerstand der Landwirte schon nachgelassen hat. Manche Fabriken suchen den Kalkstickstoff daher lieber in granulierter, als in Pulverform in den Handel zu bringen, z. B. die North-Western Cyanamide Co. Vergleichsproben ergaben

Maschen auf den Quadratzoll	Gealter Kalkstickstoff	Granulierter Kalkstickstoff
14—34	26 %	63 %
34—175	30 %	28 %
Staub	44 %	9 %

Nach Versuchen, welche in Deutschland ausgeführt worden sind, soll freilich die Dungekraft des granulierten Produktes eine geringere sein

Die unangenehmen Eigenschaften des Kalkstickstoffs, welche seine Verwendung in der Landwirtschaft infolge erschwerter Streufähigkeit unbeliebt machen und eine gewisse Vorsicht in seiner Behandlungsweise verlangen, haben Bestrebungen ins Leben gerufen, welche in den letzten Jahren darauf hinauslaufen, ihn durch chemische Behandlung zu „veredeln“, d. h. in Produkte überzuführen, welche ebenso gunstig wirken ohne dieselben unangenehmen Begleiterscheinungen zu zeigen und zwar suchte man in erster Linie

¹⁾ D R P 241 995

²⁾ D R P 345 815

³⁾ U S A. Pat 1401 648, 1401 649

⁴⁾ D R P 245 522

⁵⁾ D R P 243 226

⁶⁾ D R P 231 646

⁷⁾ D R P 225 297.

Ammoniak bzw. Ammoniaksalze oder Harnstoff, sowie deren Derivate herzustellen. Diese Umwandlungen des Kalkstickstoffs haben große Bedeutung gewonnen.

Bei der Einwirkung von kaltem Wasser zerfällt Kalziumzyanamid zunächst in Kalziumhydroxid und basisches Kalziumzyanamid, das allmählich in Dizyandiamid übergeht, gemäß der Gleichung



Überhitzter Wasserdampf spaltet hingegen den Stickstoff als Ammoniak ab nach:



Das so gebildete Ammoniak zeichnet sich durch große Reinheit aus, es kann als Ausgangsmaterial für die Herstellung aller Arten von Ammoniakpräparaten dienen, oder zur Herstellung von Salpetersäure durch katalytische Oxydation.

Die Herstellung von Kalziumkarbid, seine Azotierung und die Abspaltung von Ammoniak aus dem gewonnenen Kalkstickstoff eröffnet somit einen Weg, den atmosphärischen Stickstoff in Ammoniak, Salpetersäure und seine Derivate überzuführen. Die Industrie hat bewiesen daß dies auf diesem Wege wirtschaftlich möglich ist, die Zukunft wird erst lehren können, ob dies auch der beste Weg ist, zu diesen Produkten zu gelangen, und ob er die Konkurrenz mit dem nach Haber synthetisch aus den Elementen gewonnenen Ammoniak und mit dem durch Luftverbrennung gewonnenen Stickstoffsauerstoffverbindungen bestehen wird.

a) Herstellung von Ammoniak.

Die grundlegende Entdeckung, daß es gelingt nach der oben angeführten Gleichung durch Einwirkung von Wasserdampf unter Druck Ammoniak aus Kalkstickstoff zu bilden, ist zuerst im D R. P. 134 289 von Frank und Caro beschrieben worden.

Diese Reaktion geht aber nicht so schnell und glatt vor sich als man es wünschen würde. Um den gesamten Stickstoff auszutreiben muß man die Temperatur bis über 400 Grad hinaus steigern und bei diesen Temperaturen treten schon nennenswerte Stickstoffverluste auf, wie es scheint, durch Ammoniakzersetzung.

Begünstigt wird die Reaktion durch Chlorkalziumzusatz¹⁾, es hält das Wasser noch bei hohen Temperaturen in der Masse zurück und scheint auch direkte katalytische Wirkung auszuüben. Man erzielt eine quantitative Ammoniakabspaltung schon bei 350 Grad, wenn man Kalkstickstoff mit flüssigem Chlorkalzium verröhrt und die Masse unter Rühren bei allmählicher Temperatursteigerung auf 350 Grad bis zur Trockene erhitzt.

Für die Gewinnung reinen Ammoniaks ist es natürlich wesentlich, zu verhindern, daß aus den Phosphiden, Sulfiden und Siliciden, welche das Karbid oft verunreinigen Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Siliziumwasserstoff gleichzeitig mit dem Ammoniak entstehen und sich diesem bei-

¹⁾ Gesellschaft für Stickstoffdunger Westeregele D R P.
198 706

mischen. Schon in kleinen Mengen stören sie oft die weitere Verwendung des Ammoniaks (als Katalysatorengeiste, besonders die Oxydation unter Zuhilfenahme von Katalysatoren) erheblich, in größeren Mengen können sie Explosionen im Arbeitsgange verursachen. Wenn man nicht schon gut entgastes, praktisch karbidfreies Zyanamid (mit etwa 0,01—0,06 % CaC₂) verwendet, ist es vorsichtig das Karbid unbedingt einem Mischprozeß mit kaltem Wasser, dem man vorteilhafterweise auch Chlorkalzium zusetzt, solange zu unterwerfen bis alles Phosphid usw. sicher zerstört ist, ehe man es in Autoklaven weiter verarbeitet, in welche man es allmählich unter Röhren einführt.

Die Autoklaven werden das erstmal mit Wasser, später mit Betriebslauge gefüllt, während des Eintragens des Zyanamids entweicht das aus etwaigen Karbidresten noch entwickelte Azetylen. Den nun geschlossenen Autoklaven erhitzt man zunächst auf 130—145 Grad. Bei diesen Temperaturen beginnt die Ammoniakentwicklung lebhaft zu werden, und man steigert die Temperatur im Maße in welchem die Ammoniakentwicklung nachläßt, sukzessive auf etwa 400 Grad bis die Gasentwicklung ein Ende findet. Um auch das von der Lauge zurückgehaltene Ammoniak zu gewinnen, leitet man evtl. noch Dampf von 6—8 Atm. Druck ein und treibt das Ammoniak-Wasser dampf-Gemisch noch durch etwa 1½—2 Stunden weiter aus. Nach beendigter Behandlung wird der Schlamm, welcher im Wesen aus Kalziumkarbonat und graphitischer Kohle besteht, durch ein Bodenventil abgelassen, die darüber stehende klare Betriebslauge führt man wieder zurück und benutzt sie erst zum Maischen, dann zur Füllung neuer Autoklaven.

Landis¹⁾ beschreibt den Arbeitsgang der American Cyanamide Co recht eingehend und führt an, daß dieselbe in 15 Stahlautoklaven, welche auf 15 Atm. Druck geprüft sind und 6,4 m Höhe, bei 1,8 m Durchmesser besitzen, täglich 34 t Ammoniak liefert. Jeder Autoklav wird zunächst mit 5,5 cbm Lauge gefüllt, dann mit dem Drittel bis Halben vom Flüssigkeitsgewicht an vorgemaischtem Kalkstickstoff. Der verarbeitete Kalkstickstoff enthält 1 % Karbid, das wohl beim Maischen größtenteils zersetzt wird. Das während des Füllens des Autoklaven noch gebildete bzw. bei beendigter Füllung, welche unter stetem Rühren vorgenommen wird und etwa 1 Stunde dauert, zurückbleibende Azetylen ist so verdünnt, daß es unschädlich bleibt. Zur Unterstützung der Ammoniakabspaltung wird noch Soda und gelöschter Kalk eingetragen, die sich zu Ätznatron umsetzen, welches die Ausbeute erhöht²⁾ und die Bildung schwer zersetzlicher Zyanamidpolymere verhindert. Im geschlossenen Autoklaven wird dann der Druck innerhalb von 15 Minuten auf 3—4 Atmosphären gesteigert und langsam nach und nach auf 15 Atm. getrieben. Die Entbindung ist nach 1½ Stunden größtenteils beendet, dann wird das zurückgehaltene Ammoniak noch durch 1½ Stunden ausgetrieben, endlich noch ein drittes Mal Dampf mit 6—8 Atm. Druck eingeleitet, welches noch 2 % Ammoniak gewinnen läßt. Der Autoklav wird nun in üblicher Weise entleert und darauf gleich wieder mit neuer Charge gefüllt.

Der österreichische Verein für chemische und metallurgische Produktion in Außig schaltet eine Reihe mit

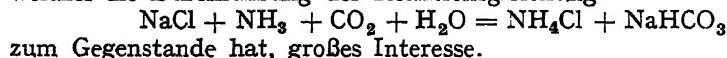
1) Chem Metallurg Eng 1916, p 87.

2) J. H. Sidholm, D R P 277 252. Landir, U. S. A. Pat 1149 653, 1163 095.

Überdruckventilen armierter mit Rührern ausgestatteter Autoklaven ringförmig hintereinander, so daß jedes Gefäß der Reihe nach, als erstes, zweites, drittes usw. schließlich als letztes geschaltet werden kann. Von einem zum andern Autoklaven steigt sich der Druck, beim letzten, in welchem der letzte Teil der Ammoniak-Entbindung vollzogen wird, ist er am höchsten. Ist die Entwicklung hier beendet, so schaltet man den vorletzten Autoklaven als letzten, beschickt den ausgeschalteten mit frischer Charge und schaltet ihn als ersten usw. Der Bruden der Zersetzungsgefäße muß die folgenden der Reihe nach durchstreichen und der Prozeß soll auf diese Weise mit großerer Dampfökonomie durchgeführt werden können.

Das Ammoniakgas wird gewöhnlich in Schwefelsäure absorbiert, das dabei gebildete Sulfat wird durch Druck- oder Saugheber abgezogen, zentrifugiert und auf bekannte Art weiter behandelt, während die abgeschleuderte Säure in die Absorptionsgefäße zurückfließt. Auch auf Ammoniumchlorid wird solches Ammoniak, wenn auch seltener verarbeitet, und von mehreren Seiten ist eine Kombination der Ammoniakabspaltung aus Kalkstickstoff mit dem Solvay-Prozeß vorgeschlagen worden¹⁾.

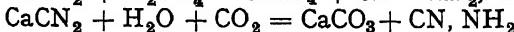
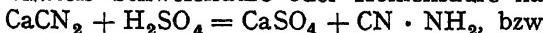
Chlorammonium kann man nach dem D. R. P. 290 747 der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik auch durch Sättigen eines Gemisches von fein verteiltem Kochsalz in Schwefelsäure mit Ammoniak bei Innenhaltung der richtigen Mengenverhältnisse herstellen. Filtriert man das sich ausscheidende Natriumsulfat heiß ab, so kristallisiert das Ammoniumchlorid beim Erkalten aus der Mutterlauge in reinem Zustande aus. Dieses Verfahren ist allerdings etwas unbequem und dürfte keine große Bedeutung erlangt haben, hingegen erweckt eine Art modifizierten Solvay-Prozesses welcher die Durchführung der Reaktionsgleichung



β) Herstellung von Harnstoff.

Zunehmende Bedeutung gewinnt auch die intermediaire Überführung von Kalkstickstoff in freies Zyanamid durch Saure und die darauffolgende Bildung von Harnstoff durch Wasseranlagerung

Aus dem Kalkstickstoff entsteht freies Zyanamid in der Kalte durch Austreiben mittels Schwefelsäure oder Kohlensäure nach



Beim Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von Katalysatoren, wie Zinnsaure, Mangansperoxyd usw. geht das Zyanamid ziemlich glatt durch Wasseranlagerung in Harnstoff über.



Es ist von mehreren Forschern festgestellt worden, daß gewisse Bodenbakterien Kalkstickstoff in Harnstoff überführen, der sich im Boden rascher oder langsamer in Ammoniumkarbonat umsetzt, auch im alternden Kalkstickstoff tritt manchmal Harnstoff auf. Die technische Gewinnungsweise baut auf die Arbeiten von Kappenberg²⁾ und Immenhof auf, sie wird meist

¹⁾ Julius Baumann, Oest. Pat. 72 870, D. R. P. 313 827.

²⁾ Habilitationsschrift Jena 1913.]

derart ausgeführt, daß man zunächst Kalkstickstoffpulver unter Vermeidung einer Erwärmung, welche zu weitgehender Dizyanamidbildung (besonders in alkalischer Lösung) und sogar zu Ammoniakabspaltung führen kann, in kaltes Wasser einträgt, dann Kohlensäure einleitet, bis alles Kalzium gefällt ist und das Zyanamid vollständig in Lösung gegangen ist. Man nutschte nun ab, sauert das klare Filtrat mit Schwefelsäure an und digeriert bei 70° in Gegenwart von Katalysatoren. Als solche haben sich z. B. Mangansuperoxydhydrat, aus Pinksalz hergestellte Zinnsäure, Eisenhydroxyd, Bleisuperoxyd, Chromhydroxyd und ähnliche Kolloide bewahrt, ihre Menge bleibt weit unter derjenigen der behandelten Stoffe zurück. Beim Eindampfen der Lösung scheidet sich der Harnstoff in langen Nadeln ab, seine Bildung ist nahezu quantitativ.

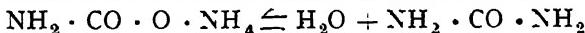
Die Farbwirke Hochst haben beobachtet, daß Harnstoff, der aus Kalkstickstoff gewonnen wurde, das nach Polzenius hergestellt worden war fast immer etwas Ammonsalz enthält, das seine Streufähigkeit herabsetzt, weil sich hygrokopisches Doppelsalz bildet. Durch Zusatz getrockneten Kalkschlammes, der bei der Fabrikation abfällt, konnte dieser Fehler behoben werden, indem gleichzeitig der Stickstoffgehalt ohne Zusatz weiterer Fremdstoffe auf das gebrauchliche Maß von 20% herabgesetzt wurde¹⁾.

Nach dem D R P. 267 514 wird empfohlen die Überführung chlorkalziumhaltigen Kalkstickstoffs in Harnstoff derart vorzunehmen, daß man zunächst nur solange Kohlensäure in die Kalkstickstoffmasse einleitet, bis das gesamte Zyanamid als zyanamid-kohlensaurer Kalk ausgefällt ist. Man filtriert, wascht mit kaltem Wasser nach, schwammt den Filterrückstand in kaltem Wasser auf und leitet wieder Kohlensäure ein, bis das stickstoffhaltige Produkt restlos als freies Zyanamid in Lösung gegangen ist, das dann wie oben weiter behandelt wird.

Behandelt man das Zyanamid in Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder eines Schwermetallsulfides so kann man auf analoge Art, statt des Harnstoffs, Thioharnstoff $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ erhalten²⁾

Ein anderer Weg, der vom Kalkstickstoff über Ammoniak zur Gewinnung von karbaminsaurem Ammoniak führt, aus welchem sich durch Wasserabspaltung Harnstoff bilden läßt, scheint noch größere Bedeutung zu besitzen.

Nach dem D R P. 318 236 der Badischen Anilin-Soda-Fabrik kann man aus Ammoniak, Wasserdampf und Kohlensäure Gemische aus Karbonat und Ammoniumkarbonat gewinnen. Das so gewonnene karbaminsaure Ammoniak wird unter Druck in Harnstoff nach



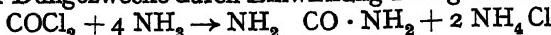
umgewandelt, es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her, bei welchem 30—40% Harnstoff entsteht, welches sich leicht vom Ausgangsmaterial trennen lassen³⁾

1) D R P. 304 184

2) Kappes, „Die Katalyse der Zyanamide“, Habilitationsschrift Jena 1913.
K v Immendorf, D R P. 254 574, 256 524/5, 257 642 3, 257 827, 267 206 7
Vgl hierzu auch J Baumann, Chem Ztg 1920, p 275

3) L Bourgeois, Bulletin Min. (3) XVII, 474 (1897), F. Fichter und
B Becker, Ber XLIV, 3473, 1911, Sewiss u Burrows, J of the Amer Chem
Soc XXXIV, 1517 (1912)

In diesem Zusammenhange mag darauf hingewiesen werden, daß Siemens & Halske neuerdings¹⁾ Gemische aus Harnstoff und Chlorammonium für Düngezwecke durch Einwirkung Phosgen auf Ammoniak nach:



herstellen. Das Produkt scheint seinem Zwecke gut zu entsprechen, seine Bildung erfolgt glatt, Polymerisationsprodukte, die sich nebenher bilden, wirken nicht schädlich.

2. Herstellung von Azetylen und seiner Abkömmlinge (Azetylenchloride, Azetaldehyd, Alkohol, Essigsäure, Azeton usw.) aus Kalziumkarbid.

Die Herstellung von Azetylen aus Kalziumkarbid bildete das erste Ziel der jungen Karbidindustrie. Die Schonheit und Leuchtkraft der offenen Azetylenflamme rief in weiten Kreisen, die Ansicht hervor, Azetylen wäre dazu berufen, das Leuchtgas zu ersetzen und zu verdrängen. Wenn sich diese Erwartung auch nicht bestätigt hat, so hat sich doch das Azetylenlicht für Einzelanlagen und zur Beleuchtung kleiner Ortschaften, welche nicht durch elektrisches Licht versorgt werden können durchaus bewahrt.

Eine weitere bedeutende Anwendung hat das Azetylen bei der autogenen Schweißung zur Bearbeitung von Metallen gefunden, da die Azetylen-Sauerstoff-Flamme sich dabei zum Schweißen und Schmieden der Metalle am besten bewährt.

Seine Anwendung für diese und ähnliche Zwecke ist besonders bequem geworden, seitdem man es in Lösung, als „Dissousgas“ in Stahlflaschen wie andere verdichtete Gase in den Handel bringt und nicht mehr, wie anfangs, dazu gezwungen ist, das Gas an Ort und Stelle aus Karbid und Wasser in geeigneten Entwicklern zu bilden. Das Dissousgas besteht bekanntlich aus einer Auflösung von Azetylen in Azeton, welcher das Gas gierig aufnimmt und bei 10—12 Atm. das 250—300 fache seines eigenen Volumens davon auflost. Da die Löslichkeit des Azetylens durch Verunreinigungen stark beeinträchtigt wird, muß das Gas gut gereinigt und vorgetrocknet werden, ehe man es mittels eines Kompressors in Azeton eindrückt. Komprimiertes Azetylen ist bekanntlich explosiv, die komprimierte Lösung in Azeton ist zwar noch bei 10 Atm. inexplosibel, bei höheren Drucken aber doch unbeständig. Die Handhabung wird nun dadurch völlig sicher und gefahrlos gemacht, daß man die Lösung durch eine poröse Masse (z.B. Kieselgur) aufsaugt. In den Dissousgasflaschen nimmt der poröse Stoff etwa $\frac{1}{4}$ des Volumens ein, die Azetylenlösung nahezu $\frac{2}{3}$ (das Volumen des Azetons nimmt bei der Aufnahme des Azetylens um mehr wie 50 % zu).

Die Konstruktion der Azetylenentwickler, welche anfangs oft mangelhaft war und zu Explosionen führte ist wesentlich verbessert und mit Waschern, Gasbehälter und Reiniger ausgerüstet worden, man hat es auch gelernt mit diesem Gase umzugehen, so daß Explosionen jetzt nicht häufiger auftreten, wie bei der Verwendung von Leuchtgas.

Azetylen wird auch in großem Maßstabe zur Herstellung von Ruß verwendet, als Triebmittel wurde es ofters vorgeschlagen, doch sind die Resultate nicht ermutigend.

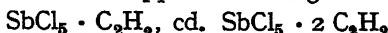
¹⁾ D. R. P. Anm. 68 359 (Erfinder Dr. Erlwein).

Die Karbidmengen, welche fur Erzeugung von Azetylengas verwendet werden, sind recht bedeutend und dürften in Deutschland allein jährlich 50 000 Tonnen betragen.

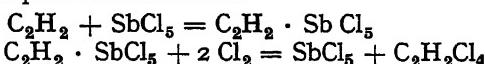
Viel wichtiger noch als die Verwendung des Azetylens fur Beleuchtungs- und Heizzwecke ist seine chemische Verarbeitung zu wertvollen Produkten geworden.

Die ersten derselben, welche sich eingebürgert haben, waren wohl die Chloradditionsprodukte welche schon kurz im II. Bande besprochen worden sind, unter diesen in erster Linie wohl Tetrachloräthan und das daraus gebildete, Trichlorathylen, welches wohl das wichtigste dieser Gruppe von Chlorierungsprodukten geworden ist.

Azetylentetrachlorid ($C_2H_2Cl_4$) wurde wohl zuerst vom Konsortium für elektrische Industrie hergestellt¹⁾ indem es trockenes Chlor und Azetylen abwechselnd oder gleichzeitig in Antimonpentachlorid einleitete, wobei sich aber die Gase (zur Vermeidung von Explosionen) nicht mischen dürfen, es bilden sich Doppelverbindungen



welche durch Chlor glatt unter Bildung des Tetrachlorids und Rückbildung des Antimonpentachlorids nach



gespalten werden

Andere, meist ähnliche Verfahren wurden dann dem Salzbergwerk Neustadt²⁾, Gornstein³⁾, Griesheim-Elektron⁴⁾, Lidholm⁵⁾, Hofer und Mugdan⁶⁾ u. a. patentiert.

Ein wichtiger Vorzug, welchen Azetylentetrachlorid wie die anderen entsprechenden Derivate vor Benzin und anderen Extraktionsmitteln aufweist, ist der, unverbrennlich zu sein, sein hohes Lösungsvermögen für organische Stoffe, besonders für Fette, Harze, Öle, teerähnliche Stoffe begründet seine vielfache Verwendung, es dient hauptsächlich als Lösungsmittel für Lackbestandteile, insbesondere für Zelluloseazetat, besitzt aber seine Hauptbedeutung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Trichlorathylen. Während es nämlich gegen Säuren, auch gegen starke Salpetersäure recht beständig ist⁷⁾ wird es von Alkalien leicht angegriffen und spaltet z. B. schon beim Kochen mit Soda, Kalkschlamm usw. leicht Chlorwasserstoff unter Bildung von Trichlorathylen ab

¹⁾ D R P 154 657 (1903).

²⁾ D R P. 174 068 (1904) verwendet Schwefelchlorur mit Eisen oder Eisenverbindungen

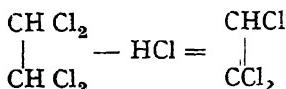
³⁾ D R P 241 559 (1909) die Gase werden in Azetylentetrachlorid bei Gegenwart von Eisen geleitet

⁴⁾ D R P 204 883 (1906) Verdunstung durch Sand zur Vermeidung von Explosionen

⁵⁾ D. R. P 201 705 (1905), 204 516 (1906) Herstellung durch Belichtung bei Gegenwart von indifferentem Gas

⁶⁾ U S A Pat 985 528 (1910) Eisenchlorid als Katalysator

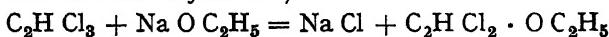
⁷⁾ Es ist mit wasserfreier Salpetersäure in jedem Verhältnis mischbar und wird durch Wasserzusatz aus der Mischung ausgeschieden



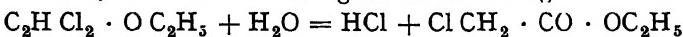
Trichlorathylen stellt das Konsortium für elektrochemische Industrie durch mehrstündig Kochen von Azetylentetrachlorid mit Kalkschlamm im Ruhrkessel¹⁾, oder auch durch Behandlung mit Kalkhydrat her, bei welcher man festes Chlorkalum als Nebenprodukt gewinnen kann²⁾. Tompkins³⁾ und Griesheim-Elektron⁴⁾ stellen es durch Durchleiten von Tetrachlorathan durch heiße Rohre her, letztere in Gegenwart von Chloriden zweiwertiger Metalle.

Trichlorathylen, meistens kurz „Tri“ genannt, bildet heute einen sehr verbreiteten Benzinersatz. Zum Unterschiede von Tetrachlorathan und Tetrachlorkohlenstoff greift es, auch bei Gegenwart von Wasser die gebräuchlichsten Metalle, Eisen, Kupfer, Blei, Zink und Zinn, selbst bei höheren Temperatur nicht an. Sein hohes Losevermögen für Fette, Öle, Harze, teerige bituminöse Stoffe, Kautschuk, Schwefel, Phosphor, seine niedrige Verdampfungswärme, sein einheitlicher Siedepunkt, welches es bis zum Ende der Operation ohne Erhöhung der Temperatur abdestillierbar machen, zeichnen es als eines der hervorragendsten Extraktionsmittel aus, das für mannigfaltige Zwecke (z. B. auch bei der Gewinnung von Olivenöl) benutzt wird, Seifen einverleibt wird usw.

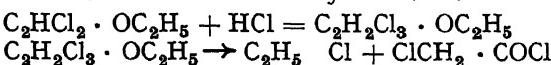
Es bildet aber auch den Ausgangspunkt für eine Reihe organischer Synthesen. Mit Ätznatron, oder Kalk und Alkohol am Ruckflusskuhler erhitzt, bildet es Dichlorvinylather⁵⁾.



einen außerordentlich reaktionsfähigen Körper, welcher zu einer Reihe chemischer Umwandlungen technisch verwendet werden kann, er spaltet, mit Wasser erhitzt, Salzsäure ab und geht in Chloressigather über⁶⁾



addiert Chlorwasserstoff und liefert dabei ein Additionsprodukt, welches sich bei der Destillation in Chlorazetylchlorid und Chlorather umwandelt



(bei der Addition von Chlor an Stelle von Chlorwasserstoff und nachfolgender Aufspaltung entsteht in analoger Weise Dichlorazetylchlorid)

Beim Kochen von Trichlorathylen mit Natronlauge oder Kalk bei 150 Grad gewinnt man glykolsaures Salz⁷⁾ in guter Ausbeute, interessant ist es, daß es Imbert und dem Konsortium⁸⁾ gelungen ist, mittels

¹⁾ D R P 171 900 (1905)

²⁾ D R P 208 854 (1907)

³⁾ D. R. P. 222 622 (1907)

⁴⁾ D. R. P. 263 457 (1912)

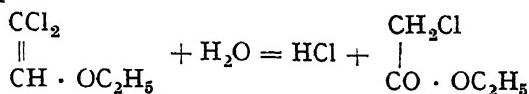
⁵⁾ D. R. P. 194 884 (1906)

⁶⁾ Imbert u. Konsortium f. elektrochem. Ind. 222 194 (1909)

⁷⁾ dieselben D R P 257 878 (1912)

⁸⁾ dieselben D R P 209 268 216 940 (1907).

Dichlorvinylather, das sie durch Wasseranlagerung in Chloressigester überführten



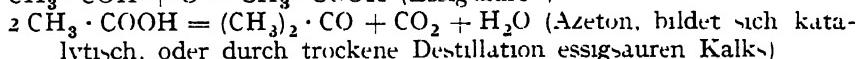
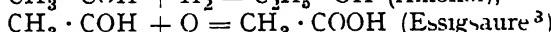
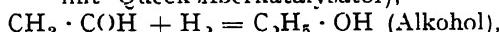
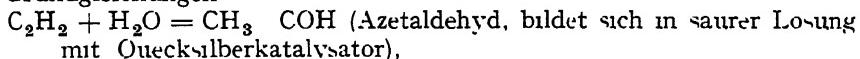
durch Einwirkung auf Anilin und entsprechende Weiterbehandlung bis zum Indigo zu gelangen. Die große allgemeine Bedeutung dieser Reaktionen war darin zu erblicken, daß hierbei zum erstenmal ein Weg gefunden wurde, über Kalziumkarbid bzw. Azetylen zu Produkten zu gelangen, zu deren Herstellung man bisher von der Essigsäure ausgehen mußte.

In viel großartigerer Weise gelang dies aber, seitdem es möglich wurde, Essigsäure, Alkohol und Azeton selbst aus Azetylen über Azetaldehyd auf relativ einfache Art herzustellen

Die betreffenden Verfahren gehen letzten Endes auf eine Mitteilung von K u s c h e r o f f aus dem Jahre 1884 zurück, in welcher schon hervorgehoben wurde, daß Azetylen unter intermedierer Bildung von Quecksilberderivaten in Aldehyd übergeführt werden kann, auch Erdmann wies auf die Möglichkeit der Gewinnung von Alkohol und Essigsäure auf dertigem Wege hin, aber erst H. W u n d e r l i c h machte diesen Prozeß 1908 zum Gegenstand von Patentanmeldungen¹⁾ — welche er indes nicht bis zur Erteilung eines Patentes verfolgte! So blieb es Grünstein vorbehalten, ein erstes Patent²⁾ auf diesen Gegenstand zu erhalten. Dieses wurde von Griesheim-Elektron erworben, welches das Verfahren technisch ausarbeitete.

Fast gleichzeitig und unabhängig von ihnen wurde die Lösung des Problems auch vom Konsortium (Dr. Alex Wacker-Ges, Elektrizitätswerk L o n z a) und von den Farbwerken H o c h s t angebahnt.

Der Chemismus dieser, katalytisch beeinflußten Reaktionen wird durch die Grundgleichungen



Nach Grünstein wird eine Lösung von Quecksilberoxyd in starker Säure, vorzugsweise 45%iger Schwefelsäure unterhalb 50 Grad unter lebhaftem Rühren mit Azetylen behandelt. Es scheidet sich dabei ein Gemisch von Azetaldehyd mit Paraldehyd ab, welches abgehebert oder abdestilliert wird, die Abscheidung des Aldehyds kann durch Zusatz indifferenten Salzes befördert werden. Das Quecksilberoxyd wird teilweise reduziert und bildet eine Emulsion, deren Regenerierung nicht immer leicht ist.

Das Konsortium leitet hingegen Azetylen in verdunnte, höchstens

¹⁾ Deutsche Pat. Anm. W 27 177 und W 29 233 (1908)

²⁾ D R P 250 356 (1910), 253 702, 253 703, 253 707, 253 708, 267 260, 270 049

³⁾ Billiter durfte der erste gewesen sein, welcher Essigsäure bei der anodischen Oxydation gelosten Azetylens erhielt cf. Billiter u. Coehn, Wiener Akad. Ber. CXI Abt. 2a 1433 (1902) Z. f. Elektrochemie 1901 Nr. 49.

6 %ige Schwefelsaure, bei Gegenwart von Quecksilberoxyd ein und destilliert das Azetylen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, wenn man die gleichzeitig in geringer Menge durch Reduktion des Quecksilberoxyds gebildete Essigsäure einbezieht. Wie bei Grünstein wird das Quecksilber als durch Reduktion zu Quecksilber unwirksam, es fließt zu Tropfen zusammen und wird durch anodische Oxydation regeneriert

Griesheim-Elektron und Grünstein¹⁾ oxydieren das standig gebildete Quecksilbermetall nach neueren Patenten gleichfalls elektrolytisch, wobei sie zur Verminderung der Verharzung stets überschüssiges Quecksilber an der Anode und einen Bleistab als Kathode verwenden²⁾.

Die Reaktion läßt sich mit guter Ausbeute durchführen, aber ihre praktische Durchführung ist nicht einfach und stoßt im einzelnen auf erhebliche Materialschwierigkeiten, welche allerdings heute als überwunden gelten können³⁾.

Der Aldehyd bildet nur ein Zwischenprodukt, die eigentlichen Produkte sind die daraus herstellbaren Additionsverbindungen Alkohol und Essigsäure bzw das aus letzterer gewonnene Azeton. In geringem Umfange wird Aldehyd freilich auch zu Paraldehyd⁴⁾ und Metaldehyd polymerisiert, welches die L o n z a seit einigen Jahren im Großen herstellt und als Brennstoff in den Handel bringt. Es soll einen Ersatz für Hartspiritus bilden, vor welchem es manche Vorteile aufweist. Es läßt sich zu Stücken pressen, die unveränderlich haltbar und geruchlos sind, sich leicht entzünden lassen und ohne Rückstand zu hinterlassen mit einer Flamme verbrennen, welche derjenigen des Spiritus ähnlich ist.

Das Verharzen des Aldehyds das bei seiner Herstellung gefürchtet und durch zweckentsprechende Mittel nach Möglichkeit eingeschränkt wurde, wird neuerdings vom Konsortium zur Herstellung von Kunstrarzen angestrebt und in einer Reihe von Patenten geschützt. Der Wacker-Konzern fabriziert danach Produkte, welche einen Ersatz für Natur-Schellack bilden sollen.

Die Reduktion des Azetaldehyds zu Alkohol wird durch Überleiten seiner, mit Wasserstoff gemischten Dampfe über Wasserstoffüberträger, wie feinverteiltes Nickel, Kupferschwamm⁵⁾ u dgl m und auch elektrolytisch durchgeführt. Auf Grund der Betriebsergebnisse der Fabrik in V i s p (Schweiz) werden für die Herstellung einer Tonne Alkohol rund 2 Tonnen Karbid und 500 cbm Wasserstoff verbraucht⁶⁾. Nach H e ß sind dazu 9000 Kilowattstunden und 1400 kg Koks aufzuwenden, nach andern Angaben 11 000 Kilowattstunden und 2500 kg Kohle (neben 4000 kg Kalkstein).

¹⁾ D R P 360 417, 360 418 Die Rückgewinnung des Hg aus dem Schlamm haben auch die D R P. 332 202, 381 439, 373 368 Norw Pat 30 588 zum Gegenstand

²⁾ Über die Anlagerung von Wasserdampf an Azetylen ohne Quecksilberkatalysator cf D R P 334 357, 350 493, 365 285

³⁾ D R P 379 832, 381 720, 386 689, 393 645, 394 946, 395 053 Schw Pat 88 191

⁴⁾ Badische Anilin D R P 350 048, 352 537 (bei 200—250° aus seinen Verbindungen durch Reduktion hergestelltes Kupfer)

⁵⁾ Griesheim, D. R. P. 328 342 elektrolytische Reduktion, höchstens 1%iger saurer Lösung Pascal, Schw Pat 88 188.

⁶⁾ Chem. Ztg 1920 S. 487.

In der Schweiz wurden 1921 2000 Tonnen Alkohol auf diesem Wege erzeugt, doch ist die Produktion mittlerweile zurückgegangen.

In Deutschland sind 5 Fabriken für „Karbidsprit-Bereitung“ in Betrieb: Burghausen, Knapsack, Leverkusen, Griesheim, Höchst. Burghausen stellt seit 1922 jährlich 10 000 Hektoliter her. In Kanada soll die Shawinigan Co. ca. 650 Tonnen jährlich bereiten.

Die Oxydation des Aldehyds zu Essigsäure erfolgt durch Sauerstoff und wird dadurch beschleunigt, daß man von vornherein Essigsäure zusetzt¹⁾, oder Katalysatoren, wie Eisenoxydul, Vanadinpentoxyd, Uranoxyd, oder Manganverbindungen verwendet.

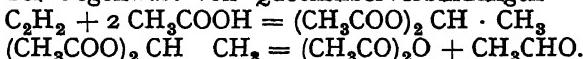
Die Oxydation kann auch auf elektrolytischem Wege erfolgen, wobei man 70 %ige Saure mit 80—85 % Strom- und Materialausbeute gewinnt²⁾.

Die Canadian Electro Products Co. in Shawinigan-Falls hat während des Krieges die Herstellung von Essigsäure und Azeton in ungeheuren Mengen aufgenommen. Die betreffende Anlage kam 1916 in Betrieb und die Erzeugung der Anlagen soll größer gewesen sein, als die aller Fabriken der Erde nach dem alten Verfahren³⁾.

Die Wacker-Ges. gewinnt Essigsäureanhydrid durch Behandlung eines Gemisches von Aldehyd und von Azetaten mit Chlor.



Griesheim erzeugt Aldehyd durch Einwirkung von Azetylen auf Essigsäure bei Gegenwart von Quecksilberverbindungen.



Da die Hauptmenge des Acetons zum Gelatinieren der Nitrozellulose verwendet wird, sind alle diese Fabrikationsweisen durch den Weltkrieg sehr gefordert worden und ihr Fortbestehen beim Eintritt normaler Verhältnisse wird nur in jenen Werken möglich sein, welche über billige Kraft und vorteilhafte Arbeitsbedingungen verfügen. In Amerika, wo die Fabriken während des Krieges abgeschrieben werden konnten, ist der Fortbestand einer großen Produktion gesichert, aber auch in Europa durften die Verhältnisse vielfach zugunsten der Erzeugung über Azetylen sprechen, welche jedenfalls einen wichtigen Faktor in der modernen chemischen Großindustrie bildet.

An andern Produkten, welche aus Azetylen gewonnen werden, deren Zahl sich jährlich vermehrt, sind z. B. Aldol⁴⁾, Glyoxal⁵⁾ und auch Oxalsäure⁶⁾ besonders zu nennen. Die Einzelheiten dieser Herstellungarten fallen in das Gebiet der organischen Technologie.

¹⁾ Griesheim u. Grunstein, D R P 261 589

²⁾ E A und J Behrens, D R P 223 208, Consortium, D R P 274 032
ic auch Askenasy, Leiser u. Grunstein, Z f Elektrochem XV 846 Ferner
Z f angew. Chem 1917 III, 119

³⁾ Z f angewandte Chemie 1918, III, 617

⁴⁾ Consortium, D R P 349 915

⁵⁾ Kindler, D R P 362 745

⁶⁾ Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt, D R P. 377 119
Einleiten von Azetylen in Hg-haltige Salpetersäure

VI Kapitel

Die Oxydation des Luftstickstoffs in der Hochspannungsflamme.

Um die Jahrhundertwende gab es kaum ein Problem der Technologie, welches die Fachkreise so sehr in Atem hielte, als das Stickstoffproblem. Mehrere von ersten Fachmännern vorgenommene Schätzungen ließen befürchten, daß die, 1809 entdeckten, und von Jahr zu Jahr in steigendem Maße ausgebauten Salpeterlager Chiles der Erschöpfung entgegengingen, und daß man bei weiterer Steigerung des Salpeterverbrauches im bisherigen Maße in rund 30 Jahren ans Ende der natürlichen Vorräte gelangt sein werde.

Dieser Warnungsruf führte dazu, daß alle Kräfte angespannt wurden, Wege zu finden, Stickstoffoxydationsprodukte auf wirtschaftliche Art durch Synthese herzustellen, um den für Technik und Landwirtschaft einmal unentbehrlich gewordenen natürlichen Salpeter — sein Verbrauch betrug rund 2 Millionen Tonnen im Jahr! — durch künstlichen zu ersetzen. Wohl wies damals schon Ostwald darauf hin, daß es möglich sei, Salpetersaure durch Oxydation des Ammoniaks mittels Platin und Luftsauerstoff zu gewinnen, aber auch durch die Verwendung des Ammoniaks welches man als Nebenprodukt bei der Verarbeitung gasförmiger Produkte aus Steinkohle erhielt — anderer stand ja damals nicht zur Verfügung — zehrte man an dem in der Natur vorhandenen, durch das organische Leben früherer Epochen angehäuften Vorrat an gebundenem Stickstoff. Auch diese Quellen für Ammoniak waren beschränkt und konnten als einzige Beschaffungsart gebundenen Stickstoffs nicht ergiebig genug bleiben.

So griff man denn auf die Beobachtung zurück, welche Cavendish und Priestley bereits 1781 gemacht hatten und versuchte Stickoxyd, das sich beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Luft bildet zur industriellen Salpetersauregewinnung auszubeuten¹⁾. Der Gedanke, diesen Prozeß fabriksgemäß durchzuführen war durchaus nicht neu²⁾, er war — wie man zu seiner Überraschung erfuhr — schon im Jahre 1859 in Erwägung gezogen und zum Gegenstand des Britischen Patentes 1045 gemacht worden und dies sonderbarerweise von einer Frau!, von Mme Lefèvre, welche hiermit ihrer Zeit um 40 Jahre vorangeschritten war³⁾.

Jetzt aber war dieses Problem endlich reif geworden und es ist für unsere Zeit charakteristisch, daß seine Lösung kaum fünf Jahre nachdem es ernstlich aufgestellt worden war (etwa zehn Jahre nach der Ausführung erster Taufversuche), schon auf industriellem Wege gelang

¹⁾ Vgl Neuburger, Z f angew Chem 1905 v 1844

²⁾ Auch das Auftreten von Salpetersaure hatte schon Cavendish beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch eine mit feuchter Luit gefüllte Glasrohre festgestellt Phil Trans 1785, 372, 1788, 473

³⁾ 1886 wurde ein Patent von Prim entnommen

Weitere Aufschlusse von Salpeterfeldern in Chile ergaben zwar, daß eine Erschöpfung der Lager durchaus noch nicht in nächster Zeit zu befürchten ist¹⁾, daß man vielmehr auf 100—300 Jahre hinaus mit natürlichem Salpeter versorgt sein dürfte, mittlerweile ist aber die neue Salpeter-Industrie erstarkt und groß geworden und sie bleibt als ein wesentlicher Wirtschafts-Faktor bestehen. Viel hat zu ihrem Aufschwung auch der Weltkrieg beigetragen, welcher alle Länder (insbesondere aber Deutschland, das von der Salpeterzufuhr abgesperrt blieb), zwang ihre Salpetersäureproduktion in ungeheurem Maße zu steigern.

Die technische Salpetersauresynthese erfolgte auf zwei ganz verschiedenen Wegen; beide auf dem Umweg über die niederen Oxyde des Stickstoffs, welche allein bei hohen Temperaturen beständig sind

1. Durch Stickstoffoxydbildung im Lichtbogen, oder in der Hochspannungsflamme und Überfuhrten des verdünnten Gases in Salpetersäure.

2. Durch katalytische Oxydation des Ammoniaks durch Luftsauerstoff, eine Methode, welche auf die Anregung Ostwalds von Brauer und vielen andern weiter ausgearbeitet worden ist und bei welcher sowohl Ammoniak aus Gaswassern, wie solcher, der nach dem Haber-Prozeß, oder aus Kalkstickstoff bereitet wird, als Ausgangsmaterial dienen kann.

Wir haben im folgenden nur die erste dieser beiden Methoden eingehender zu besprechen, während von der zweiten nur soweit Betriebsresultate mitzuteilen sind, als erforderlich sein wird, um das Verhältnis der Wirtschaftlichkeit beider Methoden zu beleuchten.

Wir haben im Folgenden nur die erste dieser beiden Methoden eingehender zu besprechen, sie hat in den letzten Jahrzehnten außerordentlich große Bedeutung erlangt, nicht weniger denn 600 000 H P wurden in ihren Dienst gestellt und wenn sich auch im letzten Jahrzehnt die zweite Methode als wirtschaftlicher erweist und die erstere stufenweise zurückdrängt, wird diese doch noch immer in großem Umfange angewendet. Es ist anzunehmen, daß sie bei gunstigen örtlichen Verhältnissen auch weiterhin lebenstätig bleiben wird, selbst wenn die Möglichkeiten, sie noch rationaler zu gestalten als es bisher gelang, keine technische Lösung finden sollten.

A.

1. Bildungsweise von Stickoxyd bei elektrischen Entladungen.

Über die Art der Bildung standen sich anfangs zwei Meinungen gegenüber, die einen sahen sie als einen rein thermischen Vorgang an — eine Ansicht, welche zuerst wohl vom Altmeister Berthelot, dann ausführlicher von Muthmann und Hofe vertreten wurde und für deren Richtigkeit der Umstand zu sprechen schien, daß die Stickoxydbildung sich nach Bunsen auch durch Explosion von Knallgas-Luftgemischen, also ohne Zuhilfenahme elektrischer Kräfte durch bloße Warmewirkung herbeiführen läßt — die andern glaubten, daß sie auf eine spezifische elektrische Wirkung zurückzuführen sei, eine Auffassung, welche besonders von v. Lepel vertreten wurde. Die Untersuchungen haben ergeben, daß die thermische

¹⁾ Die chilenische Regierung vertrat konsequent den Standpunkt, daß die Ausbeutung ihrer Salpeterlager noch Material auf 300 Jahre hinaus liefern würde

Bildung wohl die vorherrschende (und bei den meisten technischen Prozessen wohl die allein ausschlaggebende) sein durfte, daß aber fraglos bei besonderer Arbeitsweise auch andere Wirkungen wohl durch Jonenstoß auftreten, deren Erforschung und Ausbildung in der Zukunft möglicherweise noch technische Vorteile bieten kann.

Berthelot¹⁾ hat schon im Jahre 1877 dargetan, daß die Stickoxydbildung bei elektrischen Entladungen ausschließlich in der Funkenbahn selber vor sich geht, als eine Folge der dort herrschenden hohen Temperatur.

Crookes²⁾, dem das Verdienst gebührt, als erster auf die Bedeutung synthetischer Nitratherstellung in der Hochspannungsflamme klar hingewiesen zu haben, glaubte in der flammenformigen Entladung hochgespannter Transformatorströme, bei welchen er die Bildung nitroser Produkte beobachtete, einen Verbrennungsvorgang zu sehen, welcher sich nur deshalb nicht durch die ganze Atmosphäre fortpflanze, weil die Verbrennungswärme zu klein ist.

Die kalorischen Untersuchungen ergaben aber, daß die Bildung von Stickoxyd dessen Bildungswärme 21 575 cal. beträgt, eine endotherme Reaktion vorstellt, welche eben als solche durch hohe Temperaturen befördert wird, ohne Wärmezufuhr aber nicht von selbst weiterschreiten kann.

Als Rayleigh und Ramsay wenig später³⁾ die Hochspannungsflamme benützten, um aus einer mit Sauerstoff angereicherten Luftmenge (Mengenverhältnis N₂: 2O₂) den Stickstoff zu entfernen, und die Edelgase isolieren zu können, stellten sie auch Ausbeutevereuche an und ermittelten dieselben schon zu 49 kg HNO₃ pro Kilowattstunde.

Die ersten technischen Versuche wurden in Amerika ausgeführt, wo sich die Atmospheric Products Co. mit einem Kapital von nicht weniger als einer Million Dollar bildete, um die Patente Bradleys und Lovejoys, welche durch die Publikation Ramsays und Rayleighs angeregt worden waren in größerem Maßstabe zu erproben.

Der Apparat Bradleys und Lovejoys in welchem eine große Anzahl kleiner Lichtbögen unter Zuhilfenahme mechanischer Abreißvorrichtungen gebildet wurde ist von Haber⁴⁾ naher beschrieben worden. Bei seiner Ausführung gingen die Erfinder von einem richtigen Grundgedanken aus; doch war die gewählte Lösung keine glückliche. Allerdings waren damals die Bedingungen der Bildung und Zerstörung des Stickoxydes kaum bekannt, sie wurden erst durch Untersuchungen klargelegt, welche zu einer Zeit ausgeführt wurden, als die von der Atmospheric Products Co. 1902 errichtete Versuchsanlage bereits wieder stillgelegt worden war (1904). Die Angaben über die Ausbeuten, welche man dort erhalten hat, gehen ziemlich weit auseinander. Bradley und Lovejoy wollen eine Ausbeute von 88 gr HNO₃ pro Kilowattstunde bei Gasen mit 2,5—3 % NO erreicht haben bzw. 34 gr HNO₃ bei einem Gehalt von fast 75 % NO. Der Apparat, der 10 Kilowatt aufnahm und 1,5 m Höhe, bei 1,25 m Durchmesser besaß, verarbeitete bloß 19,5 cbm Luft in der Stunde. Die Platinalektroden wurden schneller abgenutzt und dies verteuerte die Erzeugung so sehr, daß

¹⁾ Ann chim phys (5) XII 449

²⁾ Chem Trans LXV 301 (1892)

³⁾ Phil Trans CLXXXVI 187 (1895) Journ Chem Soc LXXI, 181 (1897).

⁴⁾ Z. f Elektrochem. IX 381 (1903)

man sie als aussichtslos schon 1904 aufgab. Für einen ersten Versuch waren diese Resultate nicht schlecht, als Grundlage für einen industriellen Betrieb blieben sie unzureichend. Amerika, das mit diesen Versuchen den anderen Staaten vorangegangen war, hielt sich weiterhin von dem Wettbewerb auf diesem Gebiete fern, in Deutschland wurden jetzt die Untersuchungen ausgeführt, welche die Bedingungen zu erforschen suchten, unter welchen Stickoxyd gebildet und zersetzt wird und in Norwegen und Österreich schuf man die ersten Betriebsstätten für die fabriksgemäße Bereitung.

M u t h m a n n und H o f e r¹⁾ waren wohl die ersten, welche die Gleichgewichtslage der Stickoxyd-Reaktion: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ zu ermitteln suchten, die sie als eine rein thermische ansprachen und deren Gleichgewichtskonstante, welche nach dem Massenwirkungsgesetz die Form annimmt:

$$K = \frac{C_{NO}^2}{C_{N_2} \cdot C_{O_2}}$$

eine Funktion der Temperatur sein muß, da der Umsatz unter Warmetonung u. zw. unter Wärmebindung vor sich geht. Aus der Warmetonung läßt sich nach der v a n t H o f f s chen Formel:

$$\frac{d\ln K}{dT} = - \frac{Q}{R \cdot T^2} \text{ welche integriert in } \ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

übergeht, die Gleichgewichtskonstante für alle Temperaturen berechnen, wenn man sie nur bei einer Temperatur genau ermittelt hat und wenn die Warmetonung Q bekannt ist und konstant bleibt (bez. wenn das Gesetz ihrer Veränderung mit der Temperatur bekannt ist).

Die Resultate, welche M u t h m a n n und H o f e r erhielten, waren zwar nicht ganz einwandfrei, trotzdem gebührt ihnen das Verdienst als erste hier methodisch vorgegangen zu sein.

Einwandfreie Resultate erhielten erst N e r n s t und J e l l i n e k²⁾ in einer auf Abb 139 skizzierten Anordnung Nernsts in welcher Luft durch ein Platiniridium-Rohr von 14 cm Länge und 1 cm Durchmesser geleitet wurde, das durch

einen elektrischen Strom hoch erhitzt werden konnte. Der Raum, in welchem die Versuchstemperatur hergestellt wird, ist groß genug,

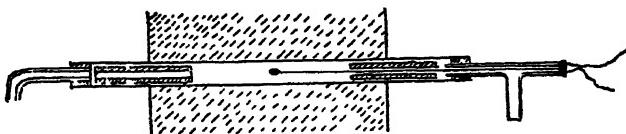


Abb. 139.

daß sich das Gas bei langsamer Stromungsgeschwindigkeit in demselben ins Gleichgewicht setzen kann, eng genug, daß man gleichmäßige Temperaturverteilung annehmen kann (die Temperatur wurde mittels Thermoelement gemessen und die Art der Erhitzung schließt andere als thermische Wirkungen aus). Bei schnelleren Gasströmen wurde zwar das Gleichgewicht nicht erreicht, doch konnte es durch Feststellung der quantitativen Verschiebungen der Zusammensetzung, welche die Veränderung der Stromungsgeschwindigkeit

¹⁾ Königl Gesellsch d Wissenschaften Göttingen 1904, Heft 4

Z f. anorgan Chem 45, 126, 49, 213, 229 (1906)

²⁾ Z f. anorgan Chem 1905 126, 1906 49, 213, 229

nach sich zog errechnet werden. Um aber zu erreichen, daß das einmal hergestellte, dem Gleichgewicht bei der Versuchstemperatur entsprechende Mengenverhältnis im Gas erhalten bleibe, wird — und das bildet die besondere Eigenart des N e r n s t s chen Apparates — das Gas aus dem Heizrohr durch eine daran gesetzte enge Quarzkapillare gesaugt. Da die Ausstromungsoffnung ein sehr geringes Lumen hat, kommt das abgesaugte Gas äußerst rasch von der Temperatur des Heizrohrs auf diejenige des Kapillarrohres. Durch Aenderung der meßbaren Geschwindigkeit mit welcher man das Gas durch den Apparat durchschickt, wird auch das Temperaturgefalle in bekannter Weise geändert und man hat eine Probe in der Hand, welche es gestattet, festzustellen, ob das Gleichgewicht im Iridiumrohr tatsächlich erreicht worden war oder nicht (bzw. die Lage des Gleichgewichtes zu berechnen gestattet).

Dieser apparative Kunstgriff, die jahe Abkühlung eines Gases, dadurch herbeizuführen, daß man es aus einem relativ weiten Rohr in raschem Strom durch ein relativ sehr enges Rohr leitet, hat sich nicht nur bei den wissenschaftlichen Untersuchungen, deren Ergebnisse grundlegend geblieben sind bewahrt, er ist neuerdings auch, und mit Erfolg, von der N i t r u m - A.-G. aufgegriffen und technisch verwertet worden, wie im folgenden noch näher dargelegt werden wird.

Zur Feststellung der Gleichgewichtslage sowohl, wie für die Erzielung guter Ausbeuten im Betrieb ist es aber wesentlich, eine rasche Abkühlung des erhitzten Gases herbeizuführen zu können, denn die v a n t H o f f s che Formel läßt voraussehen, daß die Gleichgewichtskonstante sich, wie das bei endothermen Reaktionen die Regel ist, mit steigender Temperatur in dem Sinne verschiebt, daß die Bildung, des unter Wärmeaufnahme entstehenden Produktes begünstigt wird, hier also die Bildung des Stickoxydes; denn das Vorzeichen des Bruches wird bei negativem Q positiv, also steigt mit zunehmender Temperatur die Gleichgewichtskonzentration des NO zugleich steigt aber ganz allgemein die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur und zwar in überraschend schnellem Maße. Im Gleichgewichtszustande ist die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes der Zerfallsgeschwindigkeit gerade gleich (sonst könnte das Mengenverhältnis nicht unverändert bleiben, und es würde kein Gleichgewicht eintreten). Beim Abkuhlen wird das Gleichgewicht zerstört bzw. verschoben, die Zerfallsgeschwindigkeit des NO übersteigt die Bildungsgeschwindigkeit. Nur eine rasche Abkühlung, welche die Reaktionsgeschwindigkeiten ganz erheblich verringert, kann den Zerfall so langsam werden lassen, daß man annehmen kann, das Mengenverhältnis der aus dem Apparate gewonnenen Gase entspräche demjenigen, welches im Heizraum vorhanden gewesen ist. In der Tat ist bei Zimmertemperatur und auch noch bei viel höherer Temperatur die Zerfallsgeschwindigkeit des NO so gering, daß reines NO vollkommen beständig ist, ohne in N und O zu zerfallen.

Einen Nachteil der N e r n s t s chen Apparatur bildet der Umstand, daß sie eine Ausdehnung der Messungen nur bis an die Grenze des Temperaturgebietes gestattet, in welchem die geheizten Metallrohre noch fest und hinreichend gasundurchlässig bleiben. Um dieses Gebiet möglichst weit auszu-dehnen, ersetzte N e r n s t die zuerst benutzten Platinkapillaren später durch

Kapillaren aus schwerer schmelzbarem Iridium und konnte mit Hilfe derselben Temperaturen von 1920 Grad erreichen. Um auch höhere Temperaturen zur Untersuchung heranzuziehen, bediente sich N e r n s t der bereits von B u n s e n angewandten Methode der Verbrennung durch Explosion im Knallgasgemisch.

Aus den bisherigen Darlegungen läßt sich der Schluß ziehen, daß man bei verschiedenen Stromungsgeschwindigkeiten im N e r n s t schen Apparate Gasgemische von verschiedener Zusammensetzung erhalten dürfte. Bei zu großer Stromungsgeschwindigkeit wird das Gleichgewicht im Heizrohr nicht erreicht, man erhält zu niedrige NO-Konzentrationen, bei zu geringen Stromungsgeschwindigkeiten kühlt sich das Gas in der Kappilare zu langsam ab, es findet in derselben noch ein NO-Zerfall statt, die gefundenen NO-Konzentrationen sind wieder geringer, als dem Gleichgewicht bei der Versuchstemperatur entsprach. Bei mittleren Stromungsgeschwindigkeiten wird man ein Maximum der NO-Konzentration erhalten und dieses entspricht mit großer Annäherung der wirklichen Gleichgewichtskonzentration. Durch vergleichende Messungen wird man in die Lage gesetzt, die Geschwindigkeit der Stickoxydbildung und des Stickoxydzerfalls zu bestimmen, ihre Kenntnis, sowie die Berechnung der Warmetonung Q durch Einsetzen der gefundenen Gleichgewichtskonstante in die v a n t H o f f s c h e Formel gibt ein Mittel an die Hand, die Zuverlässigkeit der Versuchsresultate zu überprüfen. Diese Kontrolle ergab nun auf Grund der von Nernst und Jellinek bei 2195 Grad abs (1922 Grad Celsius) und 2033 Grad abs. gefundenen Konzentrationen, deren Maximum nach

Versuchs-temperatur	Reziproke Stromungs-geschwindigkeit (Minuten pro 1 Liter durchgesandter Luft)	ccm NO im Liter
2033	10	ca. 3,0
	23	6,0 Maximum
	5,2	ca. 4,8
2195	12	9,6
	24	8,7
	26	8,0 Maximum
	5,6	8,5 im Mittel
	9	9,8 9,7
	14	7,3

0,07 bzw 0,64 % NO erreichten, die Relation

$$\log \sqrt{K} = -\frac{4726}{T} + 0,544$$

aus der sich die Warmetonung der Reaktion zu 22 800 G-Kalorien berechnet, während auf kalorimetrischen Wege 21 900¹⁾, 21 500²⁾, 21 600³⁾ gefunden worden war. Die gute Übereinstimmung beweist, daß die von N e r n s t und J e l l i n e k ermittelten Konzentrationen wirklich den Gleichgewichtskonzentrationen angenehert entsprechen.

¹⁾ Thomson, J., Prakt Chem (2) XXI 461 (1880)

²⁾ id Thermochem Untersuchungen II 187

³⁾ Berthelot, Ann chin phys. (5) XX 258 (1880)

Auf anderem Wege ermittelten sie noch das Gleichgewicht bei 1811 Grad abs., sie fanden dabei die NO-Konzentration 0,37% und aus diesen Zahlen berechneten sie mit Hilfe der Van't Hoff'schen Gleichung folgende Tabelle der NO-Gleichgewichts-Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen:

absolute Temperatur	$10^3 \cdot \sqrt{K}$	NO Vol. %
1500	2,48	0,10
1600	3,92	0,16
1700	4,88	0,23
1800	8,51	0,34
1900	11,5	0,46
2000	15,3	0,61
2100	19,9	0,79
2200	24,9	0,99
2300	31,2	1,23
2400	38,0	1,50
2500	54,5	1,79
2600	59,6	2,09
2700	62,5	2,44
2800	72,0	2,82
2900	82,4	3,18
3000	93,0	3,57
3200	117,0	4,39

für noch höhere Temperaturen wurden folgende Werte extrapoliert

3500	5,8
4000	8
4400	10
4500	10,5
5000	13
5500	15
7000	20
9150	25

Erst bei Temperaturen, welche für uns noch unerreichbar sind wurde die Konzentration des Stickoxyds im Gasgemisch das Maß von 10% überschreiten.

Aus Jellineks Messungen geht weiter hervor, wie schnell die Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds mit der Temperaturerhöhung zunimmt, die Geschwindigkeitskonstante dieser Zersetzung berechnet sich nämlich zu

absolute Temperatur	Geschwindigkeitskonstante	Zahl der Versuche
962	39,82	2
1201	619	5
1252	1057	3
1355	3850	2
1525	46730	6
1620	191750	2

Die Zeit I, welche erforderlich ist um die Hälfte des Stickoxyds, das der Gleichgewichtskonzentration entspricht, zu bilden, bzw. die Zeit II,

welche erforderlich ist, um die Hälfe reinen Stickoxyds zu zerlegen, berechnet sich

absolute Temperatur	Erforderliche Zeit in Minuten		
	I.	II.	
900		$7,33 \cdot 10^3$ (3,1 Tage)	
1100		$5,80 \cdot 10^2$ (9,66 Stunden)	
1300		$4,43 \cdot 10^1$ ($\frac{3}{4}$ Stunden)	
1500	$1,81 \cdot 10^3$ (1,26 Tage)	3,30	3,3 Minuten
1700	$5,90 \cdot 10^1$ (59 Minuten)	$2,47 \cdot 10^{-1}$	Minuten
1900	2,08 Minuten	$1,74 \cdot 10^{-2}$	"
2100	$8,43 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	"
2300	$3,75 \cdot 10^{-3}$	$8,40 \cdot 10^{-5}$	"
2500	$1,77 \cdot 10^{-4}$	$5,76 \cdot 10^{-6}$	"
2700	$8,75 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-7}$	"
2900	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$3,35 \cdot 10^{-8}$	"
3100	$3,10 \cdot 10^{-8}$	$2,95 \cdot 10^{-9}$	"

Bei einer Temperatursteigerung von 2000 Grad wird die Geschwindigkeit $2 \cdot 10^{11}$ mal beschleunigt, bei einer Temperatursteigerung um 200 Grad, mehr wie verzehnfacht. Um eine weitgehende Rückzersetzung des NO zu verhindern, muß man das Gas rasch, wenigstens bis auf ca. 1700 Grad C abkühlen.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß Haber auf anderem Wege¹⁾ die Gleichgewichtskonstante

$$\log \sqrt{K} = -\frac{4730}{T} + 0,573$$

berechnet hat. Die ausgezeichnete Übereinstimmung dieses Wertes mit dem von Nernst ermittelten:

$$\log \sqrt{K} = -\frac{4726}{T} + 0,544$$

erhöht noch das Vertrauen, welches man in die Zuverlässigkeit der Resultate setzen kann²⁾.

Diese Untersuchungen geben uns alle Zahlen an die Hand, welche erforderlich sind, um zu berechnen, welche Resultate bei der thermischen Bildungsweise des Stickoxyds überhaupt erreichbar sind und zu beurteilen, wie weit die, im Einzelfalle, wirklich erzielten Resultate hinter dem Möglichen zurückbleiben. Wurde man die Rückzersetzung des NO während der Abkühlung ausschließen können, so mußte man bei einer Lichtbogentemperatur von 3000 abs ein Gas mit 3,57 % NO erhalten, bei 4000 gar ein Gas, das 8 % NO enthält. Obgleich nun die im Hochspannungslichtbogen hergestellten Temperaturen zwischen diesen Grenzen liegen und sich sogar der oberen nahern durften, gewinnt man statt eines etwa 5—6 %igen Gases nur ein 2—3 %iges, die Ausbeuteverluste durch Zersetzung schon gebildeten Produktes scheinen also noch ziemlich erhebliche zu sein.

Der Wärmeaufwand ist bei der thermischen Stickoxydbildung ein doppelter, es muß zunächst das gesamte Gas auf die Temperatur des Licht-

¹⁾ Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen 1905

²⁾ Neuerdings fanden Briner, Boner und Rothen (Helv. chim. Acta IX, 634) etwas höhere Werte

bogens gebracht, dann aber auch die Warmemenge (W_2) zugeföhrt werden, welche bei der Bildung des Stickoxyds aus Stickstoff und Sauerstoff verbraucht wird. Von diesen zwei Warmemengen ist diejenige, welche für die Erhitzung des Gases verbraucht wird (W_1) bei weitem die größere, sie läßt sich für das Gramm-Molekül eines einfachen Gases (zu welchen die hier in Betracht kommenden Gase N_2 , O_2 und NO unbedenklich zu zählen sind), welches von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T_1 gebracht werden soll, nach der Formel

$$W_1 = 6,5 (T_1 - T_0) + 0,0006 (T_1 - T_0) (T_1 + T_0)$$

berechnen. Hierzu ist die Warmemenge zu addieren, welche zur Bildung von $x \%$ Mol NO zugeföhrt werden muß, und welche

$$W_2 = \frac{x}{100} 21\ 600 \text{ g-Kalorien}$$

betragt. Führt man die Rechnung unter Zugrundelegung der Annahme aus, daß die Anfangstemperatur des Gases $T_0 = 500$ beträgt so findet man:

Arbeitstemperatur	$\times \%$ NO	Warmeverschluß	
		pro Mol des Gasgemisches	pro Mol NO
2000	0,61	12 836	2 104 262
2500	1,79	17 751	935 810
3000	3,57	22 975	643 557
3600	6,2	29 820	480 968
4500	10,5	40 970	390 190

und ferner

Arbeitstemperatur	Wärmeaufwand pro 1 kg HNO_3 (in Kilogrammkalorien)	Für 1 kg HNO_3 werden Kilowattstunden verbraucht	Pro Kilowattstunde werden Gramme HNO_3 erzeugt	Pro Kilowattjahr werden kg HNO_3 erzeugt
				—
3000	10 215	11,85	84 g	736 kg
3200	9 224	10,7	93,5 ..	819 ..
3600	7 634	8,85	113 ..	990 ..
4500	6 195	7,19	139 ..	1218 ..

Wie wir im folgenden sehen werden erzielt man in den besten Öfen heute eine Ausbeute von etwa 600 kg HNO_3 pro Kilowattjahr, dies wurde etwa einer 80 %igen Ausbeute bei einer Arbeitstemperatur von 3000 Grad absolut entsprechen, da die Temperatur in Wirklichkeit aber mindestens 3600 erreichen durfte, stellen die Ausbeuten nur etwa 60 % des theoretisch Erreichbaren vor.

Da die Stickstoffbildung ohne Volumveränderung vor sich geht, ist eine Verbesserung der Arbeitsbedingungen durch Druckerhöhung oder Druckverminderung bei der thermischen Bildungsweise nicht zu gewartigen, hingegen lassen die Gleichgewichtsbedingungen voraussehen, daß die höchsten Gleichgewichtskonzentrationen bei vergleichbaren Arbeitsbedingungen dann zu erreichen sein werden, wenn man aquimolekulare Sauerstoff-Stickstoff-Gemische der Behandlung unterwirft. Nun enthält die Luft rund 78 Vol.-% Stickstoff und 21 Vol.-% Sauerstoff, die Bildung des Stickoxyds wurde demnach durch Beimengung von 57 Vol.-% Sauerstoff zur Luft am meisten

begünstigt werden und dies kommt darin zum Ausdruck, daß man bei Sauerstoff-Zusatz zur Luft unter sonst gleichbleibenden Arbeitsbedingungen ein Gasprodukt erhält, welches reicher an Stickoxyd ist.

Während sich bei 4500 Grad abs. eine Stickoxydkonzentration von 10,5 % für den Gleichgewichtszustand berechnet, mußte sie in einem Gasgemisch, welches aus gleichen Volum-Teilen Sauerstoff und Stickstoff zusammengesetzt ist 13,38 % erreichen, sie wäre also rund um 27 % größer. Da man das Gasprodukt nach Absorption des Stickoxys wieder durch die Öfen leiten kann, den beigemengten Sauerstoff also mit der Zeit zum größeren Teil aufbrauchen kann, sind die zuzufügenden Sauerstoffmengen nicht zu groß und so zieht auch die Praxis von dieser Verbesserung der Arbeitsbedingungen Nutzen und unterwirft oft die Luft erst nach einer künstlichen Anreicherung durch Sauerstoff der Behandlung im Ofen.

Die bisher besprochenen Untersuchungen hatten lediglich die thermische Bildung und Zersetzung von Stickoxyd zum Gegenstande. Ob nun in der Hochspannungsflamme lediglich thermische Wirkungen auftreten, steht dahin. Da L e p e l polare Unterschiede bei der Stickstoffoxydation im Gleichstromlichtbogen feststellte¹⁾; da W a r b u r g und L e i t h a u s e r²⁾ zeigen konnten, daß sich auch durch stille elektrische Entladung Stickoxyd aus Luft bilden läßt, ist dies sehr unwahrscheinlich geworden. In recht überzeugender Weise gelangten H a b e r und K o n i g²⁾ zu demselben Schluß, als sie mit einem gekühlten Lichtbogen, welcher bei dem vermindernden Druck von 100 mm Quecksilbersäure das gekühlte Gefäß ausfüllte, so hohe Stickoxydkonzentrationen (10—14 %) erhielten, daß die Deutung ihrer Resultate auf rein thermischem Wege (der Lichtbogen hatte wohl nur 2000 Grad), nicht möglich erschien. Sie nehmen vielmehr an, daß der Elektronenstoß als primäre Bildungsursache des Stickoxyds anzusehen sei, und daß dem thermischen Zustande der Luftflamme ein nicht thermischer Zustand im Lichtbogen selbst vorangehe, in welchem die Verteilung der Molekulgeschwindigkeiten nicht der M a x w e l l - B o l t z m a n n s c h e n Wahrscheinlichkeitsformel zu entsprechen braucht. Im Lichtbogen werden dann die Verhältnisse durch die hohe Temperatur gestört. Ihre experimentellen Ergebnisse sprechen dafür, daß die erreichbaren Ausbeuten besser sein können, als sich auf rein thermischer Grundlage berechnen läßt, und sie ziehen daraus die praktische Folgerung, daß es in Zukunft vielleicht durch Anwendung „kalter“ Lichtbögen, wie sie sie verwendeten, möglich werden könnte, die technische Stickoxydbereitung wesentlich zu verbessern und ökonomischer zu gestalten.

Wenn es nun auch nicht ausgeschlossen ist, daß man die Kilowattausbeuten und die erhaltenen Stickoxydkonzentrationen auf diesem Wege steigern konnte, ist zu bedenken, daß die Arbeit unter Minderdruck bei einem Prozeß, bei welchem so bedeutende Gasmengen stündlich verarbeitet werden müssen, technisch mit großen Nachteilen verbunden wäre und daß die Bedingungen, die H a b e r und K o n i g wählten, es kaum zulassen würden, große Energiemengen auf kleinem Raum zur Wirkung zu bringen, ein Moment, das beim Fabriksbetrieb in erster Linie angestrebt wird. Diese

¹⁾ Ber XXXVI 1251 (1903) XXXVII 712 (1904) Ann d Physik XX 743 (1906) XXIII, 209 (1907)

²⁾ Z f Elektrochemie XIII 725 (1907), XIV, 689 (1908) D R P 210 166

zwei Grunde haben eine technische Verwertung der bedeutungsvollen Vorschläge H a b e r s und K o e n i g s bisher vereitelt.

Bedenkt man aber, daß nahezu 97 % der zugeführten Wärmeenergie dazu dient, das Gasgemisch auf die Reaktionstemperatur zu bringen, während nur 3 % davon zur Herbeiführung des chemischen Umsatzes zuzuführen ist, so wird es klar, daß sich die Ökonomie des Prozesses ganz bedeutend steigern ließe, wenn man Mittel besäße, dem behandelten Gase, die zugeführte Wärme in einer, den Prozeß fördernden Weise wieder zu entziehen. Erschwert wird diese Aufgabe durch das große Volumen des rasch zu bewegenden Gases und dadurch, daß die rasche Abkühlung des Ofengases, welche herbeigeführt werden soll, um die Ruckzersetzung von Stickoxyd einzuschränken, einen vollkommenen Wärmeaustausch kaum zulaßt. Obgleich man ziemlich allgemein das in den Ofen einströmende Gas im Gegenstrom mit Hilfe des abziehenden Gases vorzuwärmen sucht, gelingt es kaum die Temperatur der einströmenden Luft um mehr wie 180—400 Grad zu erhöhen, während die Ofengase mit 1500—1800 Grad abziehen, ein Teil ihres Wärmeinhaltes wird dazu verwendet, Dampf zu bilden usf., doch ist die Ausnutzung ihres Wärmeinhaltes für den angestrebten Prozeß noch eine sehr unvollständige.

2. Einfluß des Elektrodenmaterials, der Stromgattung und der Entladungsform.

Wenn gleich die Reaktion vor allem im Gasraum vor sich geht, ist doch die Natur des Elektrodenmaterials nicht ohne jeden Einfluß auf das erzielte Resultat. Schon Mc. Dougall und Howles, welche wohl die ersten waren, die durch Lord Rayleighs Versuche angeregt, die Stickstoffbildung in etwas größeren Dimensionen durchführten, beobachteten, daß man mit Kohlenelektroden ganz wesentlich schlechtere Resultate erzielt, als mit Platinelektroden. Offenbar ruht dies davon her, daß die Kohle sich mit Sauerstoff verbindet und daß das entstehende Kohlenoxyd die beabsichtigte Reaktion stört¹⁾.

Bei geringen Elektrodenabständen erhielt Brode²⁾ mit Elektroden aus Nernst-Stiften etwas geringere Ausbeute, wie bei der Verwendung von Platiniridium-Elektroden. Er führte diesen Unterschied wohl mit Recht auf die Verschiedenheit des Wärmeleitungsvermögens dieser Materiale zurück. Die Elektrodenenden waren zwar heißglühend aber doch kalter als die heißesten Flammenteile. An ihnen konnte eine langsame, Stickoxyd zerstörende, Abkühlung um so leichter erfolgen, als sich die heißen Flächen an einer Elektrode, die aus einem Material mit geringem Wärmeleitungsvermögen und mit hoherem elektrischen Widerstand besteht über größere Gebiete ausdehnen, wie an gut wärmeableitenden glatten Metallelektroden, welche bessere Elektrizitätsleiter sind und nicht so stark durch Joulesche Wärme erhitzt werden.

Nach Rossi³⁾ sollen die Oxyde mancher Metalle bzw. die Oxyde der Eisen-, Mangan-, Zinn-, Kupfer-Gruppe katalytische, die Zerlegung des Stickoxyds beim Verlassen des Ofens befordernde Gifte sein. $\frac{1}{1000}$ Prozent Fe_2O_3

¹⁾ Gleichwohl hat die Norrk-Hydro nach dem D R P 321 772 die Verwendung von Graphit-Elektroden — allerdings ohne Erfolg — nochmals versucht

²⁾ Die Oxydation des Stickstoffes, Halle 1905

³⁾ D R P. 321 287

soll schon wirksam sein. Er empfiehlt deshalb die Verwendung von Silizium als Elektrodenmetall oder von Legierungen des Siliziums (etwa mit Aluminium.)

Sowohl Dougall und Howles, wie Bradley und Lovejoy verwandten Platin, oder Platiniridium-Elektroden. Die ersten fanden, daß die Elektroden fast gar nicht abgenutzt wurden, im Apparate der letzteren scheinen aber merkliche Platinverluste aufgetreten zu sein. Platin, besonders aber Iridium zerstauben bekanntlich relativ leicht und sind deshalb und wegen ihres hohen Preises für derartige technische Apparate kaum zu verwenden, es ist aber auch gar nicht erforderlich, Metalle von besonders hohem Schmelzpunkt für die Herstellung der Elektroden zu verwenden, wenn man nur dafür sorgt, daß die Elektroden durch Luft- oder Wasserkühlung sicher auf niedere Temperatur gehalten werden und so verwendet man denn auch

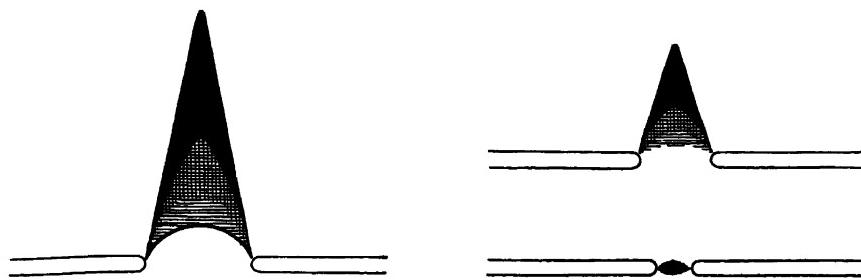


Abb. 140

in den technischen Betrieben vorzugsweise gekühlte Eletroden aus Eisen oder Kupfer. Flüssige Elektroden schlägt Spiel¹⁾ vor

Daß die Wahl der Stromgattung auch nicht ohne jeden Einfluß bleiben durfte ist nach dem früher Gesagten schon wahrscheinlich geworden. Polare Einflüsse können nur bei Anwendung von Gleichstrom auftreten Wechselstrom, der nach dem gegenwärtigen Stande der Elektrotechnik allein für Großbetrieb in Frage kommt, durfte noch den Vorteil aufweisen, daß sich das Gas bei jeder halben Periode rasch abkuhlt und es scheint auch aus Versuchen von Kowalski und Mosicki hervorzugehen, daß man bei steigender Periodenzahl bessere Ausbeuten erhält²⁾.

Von großem Einfluß auf die erzielten Ausbeuten ist aber die Form und Größe der Flamme Vor der Glomm- oder Buschelentladung und der Funkenentladung, welche auch versuchsweise für die Stickoxydsynthese verwendet wurden ohne sich durchsetzen zu können, weil sie sich nur in kleinen Einheiten ausführen ließen, unterscheidet sich die Flamme durch geringere Spannung und viel größere Stromstärke Während die Glomm- und Buschelentladungen bei einer Steigerung der Spannung kontinuierlich ineinander übergehen, ist die Umwandlung einer Funkenentladung in eine Flamme durch einen plötzlichen Spannungsabfall und starke Erhöhung der Stromstärke charakterisiert. Eine Zunahme der Stromstärke ist in der Flamme mit einer Abnahme

1) D R P 317 502.

2) Société internat des Electriciens, 1 Serie, Tome III, Nr. 26.

des scheinbaren Widerstandes, also mit einer Abnahme der Spannung verknüpft und der Lichtbogen führt demgemäß bei einer Temperatursteigerung, welche ein gewisses Maß überschreitet notgedrungen zum Kurzschluß, wenn nicht geeignete Mittel dagegen angewendet werden.

An einer ruhig zwischen zwei horizontalen Elektroden brennenden Flamme kann man wie M u t h m a n n und H o f e r und später Br o d e des näheren dargetan haben drei Zonen unterscheiden:

1. Einen hellen blauen Teil I (Abb 140), welcher die höchste Temperatur besitzt (in den Abbildungen gestrichelt dargestellt), und in welchem der Elektrizitätsausgleich stattfindet (letzteres geht daraus hervor, daß sich die Stromstärke und Spannung nur dann ändert, wenn sich die Form und Länge dieses Teiles der Flamme ändert und zwar steigt die Stromstärke *cet par* bei Verkürzung dieses Teiles und vice versa)

2. Einen blaulich-grünen Teil II, welcher in den Abbildungen durch Schraffierung kenntlich gemacht ist und
3 einen fahlgelben Teil III, welcher schwarz dargestellt ist.

Durch den Auftrieb der heißen Gase sind die Zonen aufwärts gerichtet, wenn man dem nicht durch äußere Mittel (z. B. Einblasen der Luft von oben) entgegenwirkt. Bei sehr großen Flammen bildet sich auch unterhalb der Flamme ein Saum von III aus (s. Abb. 140).

B r o d e hat dargetan, daß in Zone I gebildetes Stickoxyd in der Zone III zum Teile zerfällt und daß dieser Zerfall dadurch verringert werden kann, daß man die Zone III kuhlt.

Bei vertikaler Anordnung der Elektroden übereinander und Herstellung eines Lichtbogens in einem Quarzrohr beobachteten G r a u und R u ß¹⁾ die Zone I und II gleichfalls sehr deutlich, während die Zone III nicht mit Sicherheit als solche erkannt werden konnte und sie wiesen nach, daß ein Teil des in der Zone I gebildeten Stickoxyds in die Zone II zerfällt. Aus dem Innern der Flamme konnte man mittels einer gekühlten Kapillare 45 %iges am Rande der inneren Zone III anscheinend nicht aufweist, eine bessere wurde (Abb 143).

Abb 141 Zone 44 %iges, 2 mm außerhalb der Flammenbogen nur mehr 32 %iges NO abgezogen werden

Während B r o d e bei größerem Elektrodenabstand geringere Ausbeute erzielt und dies damit erklärte, daß der Umfang der Zonen II und III gleichzeitig zunahm, stellten G r a u und R u ß im Gegenteil fest, daß die Ausbeute bei steigendem Elektrodenabstand, aber vertikaler Anordnung, welche eine Zone III anscheinend nicht aufweist, eine bessere wurde (Abb 143).

Dieses Resultat ist überraschend. Man wäre geneigt anzunehmen, daß die Ergebnisse bessere werden sollten, wenn die Luft nur ganz kurze Zeit mit dem Lichtbogen in Berührung bleibt und daß sie sinken würden, wenn die Luft langer dem Lichtbogen entlang aufwärts streicht und mit demselben

¹⁾ Wiener Akademie Sitzungsber Kl II a Dezember 1906. Z f Elektrochemie 1907, 345. 573

dabei in standiger Beruhrung bleibt. Denn die Aufgabe des Lichtbogens soll darin bestehen, das Gasgemisch rasch auf die Lichtbogentemperatur zu bringen, in welchem sich das chemische Gleichgewicht sehr schnell einstellt. Ist aber die dem Gleichgewichte entsprechende Stickoxydmenge einmal schon gebildet, so bleibt die weitere Erhitzung ohne Nutzen, das Produkt soll also dann die heiße Zone möglichst rasch verlassen, um neuen Luftteilen den Zutritt zu ermöglichen. Man möchte also von vornherein eher erwarten, daß die Verhältnisse für den chemischen Umsatz dann am günstigsten liegen würden, wenn man das Gas quer zur Flamme führen würde. Aber abgesehen

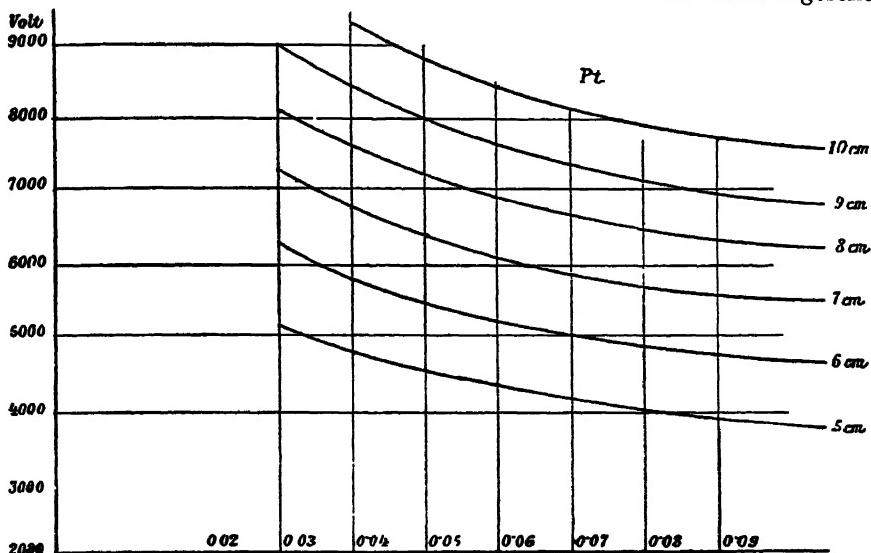


Abb 142.

davon, daß eine solche Gasführung nicht gelingt, weil sie den Bogen instabil macht und dazu führt, daß er schnell abreißt, scheint sie nicht die gunstige Wirkung zu besitzen, welche man von ihr erwartet. Die Verhältnisse liegen hier nicht durchsichtig und ihre Aufklärung erscheint wünschenswert, offenbar spielen Wirbelbildungen im Gase, über welche wir gar nicht orientiert sind, eine große Rolle, indem sie etwa bewirken, daß ständig neue Gasteile aus der dem Lichtbogen anliegenden Schicht in die Reaktionszone gelangen, jedenfalls scheint das schnelle Abreißen und Bilden neuer Bogen nicht die Rolle zu spielen, welche man ihm von vornherein zuschrieb, insbesondere nicht eine bessere Abschreckung zu bewirken, als dies beim ruhig brennenden Bogen der Fall ist und auch nicht dadurch besonders ausgezeichnet zu sein, daß ständig neue Gasmengen erhitzt werden. Die Versuche von Grau und Ruß die mit Lichtbogen von wenigen Zentimetern Länge ausgeführt wurden, wurden noch keine genugende Grundlage für eine so weitgehende Schlüsseweise bilden, aber mittlerweile sind die Resultate an Luftbogen von 5—7 cm Länge bestätigt worden.

Die Abhängigkeit von der Stromstärke machte sich bei den Versuchen von Grau und Ruß dahin geltend, daß die Stickoxydkonzentration bis

zu 0,1 Amp. deutlich anstieg, daß sie aber bei weiterer Erhöhung der Stromstärke nur ganz langsam weiter zunahm (Abb. 144). Bei Stromstärken über 1,0 Amp. verschwand die Erscheinung der rotbraun umranderten Flamme und dies scheint dafür zu sprechen, daß die Mehrzufuhr an Energie nicht zur weiteren

Erhöhung der Flammen-temperatur dient, sondern als strahlende Energie für die Stickoxydbildung verloren geht.

Aus den Ergebnissen dieser Versuche geht hervor, daß die Bildung der Zonen II und III nach Möglichkeit eingeschränkt werden soll, um den Rückzerrfall des Stickoxyds zu erschweren. Gunstig wirkt, wie Brode experimentell darstellt, die Einführung kalter Körper (wasser-durchflossener Kuhlrohre) in diese Zonen.

Technisch suchte man

diesen Bedingungen zunächst dadurch Genüge zu tun, daß man den Lichtbogen vorzugsweise mit Wechselstrom (oder Drehstrom) erzeugte und durch verschiedene Mittel dafür sorgte, daß er in ständiger Bewegung blieb, bzw. daß er fortlaufend abgerissen wurde, um sich neu zu bilden. Die Abschreckung im Ofen selbst mittels gekühlter Metallrohre, mittels Einspritzen von kalter Flüssigkeit od. dgl. m., hat sich in einigermaßen größeren Einheiten nicht nur als nicht wirksam genug erwiesen, sondern sie verursachte beim Arbeiten mit Hochspannung solche apparative Schwierigkeiten, insbesondere hinsichtlich der Isolation der Kuhlrohre, daß sie nur dort zur Ausführung gelangt ist, wo eine solche Kühlung noch außerhalb des eigentlichen Reaktionraumes durchführbar ist. Eine Abschreckung so großer Gasmengen in wenigen Tausendstel Sekunden,

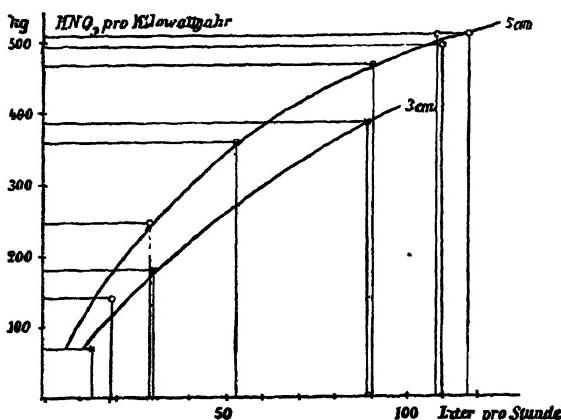


Abb. 143.

Ausbeute-Ergebnisse bei Lichtbögen von 3 und 5 cm Länge und steigender Luftgeschwindigkeit.

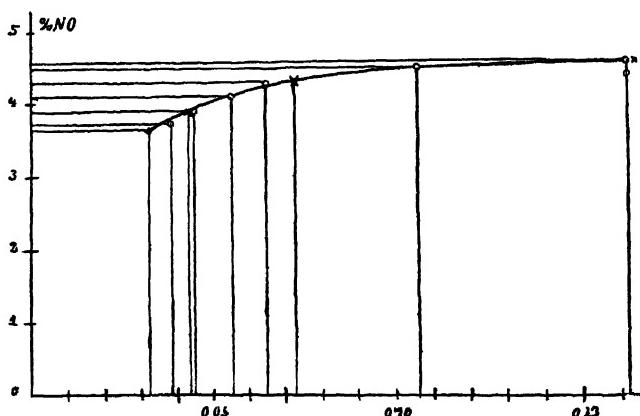


Abb. 144.

insbesondere hinsichtlich der Isolation der Kuhlrohre, daß sie nur dort zur Ausführung gelangt ist, wo eine solche Kühlung noch außerhalb des eigentlichen Reaktionraumes durchführbar ist. Eine Abschreckung so großer Gasmengen in wenigen Tausendstel Sekunden,

welche das Gas zumindest aus dem gefährlichen Temperaturgebiete bringen, also ihre Temperatur um etwa 1000 Grad erniedrigen soll, gelingt am leichtesten noch (außer durch selbsttätige Bewegung des Bogens, welche bewirken soll, daß fortlaufend neue Gaspartien mit den heißesten Flammteilen in Berührung treten) durch rasche Vermengung mit überschüssiger Luft, doch weist dieses Mittel freilich den Nachteil auf, daß die Gase dabei verdünnt werden, und daß die nachfolgende Absorption des Stickoxyds dadurch wesentlich erschwert wird und perzentuell mit größeren Verlusten vor sich geht.

Zur Stabilisierung des Bogens bedarf man auf alle Fälle eines ziemlich großen Beruhigungswiderstandes (wie er bekanntlich auch bei Bogenlampen erforderlich ist) am geeignetsten ist hierzu der induktive Widerstand von Drosselpulsen, weil diese am wenigsten Energie verbrauchen. Allerdings bewirken sie eine ziemlich erhebliche Phasenverschiebung, welche wie wir S. 19 und S. 137 ff. gesehen haben, darin zum Ausdruck kommt, daß die Stromerzeuger für die gleiche Leistung größer gebaut werden müssen, weil nur ein Teil der Energie im Ofen zur Wirkung kommt. Im vorliegenden Falle handelt es sich nicht blos darum, daß das Strommaximum nicht mit dem Spannungsmaximum zusammenfällt, diesem vielmehr nachelt, sondern infolge des periodischen Abreißens und der periodischen Neubildung des Bogens auch um eine Deformation der Strom- und Spannungskurven. Je größer die Phasenverschiebung ist, um so ruhiger brennt der Bogen, um so geringer ist aber auch der elektrische Leistungsfaktor des Ofens, dieser schwankt je nach dem Ofensystem zwischen 0,4 und 0,7. Er ist also viel ungünstiger als in anderen elektrischen Ofen z. B. den Karbidöfen (s. S. 137 ff.) und nur in einem Falle (lange stabile Lichtbogen) gelingt es den Leistungsfaktor auf ca.

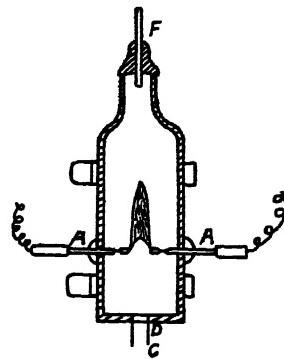


Abb. 145.

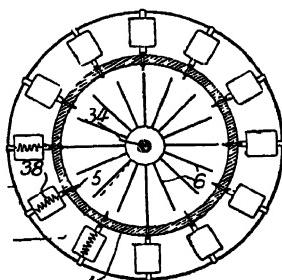


Abb. 146.

0,94—0,96 zu erhöhen.

Die Synthese der Salpetersäure bzw. der Nitrate erfolgt heute ausnahmslos auf dem Umwege über die niederen Oxyde des Stickstoffs.

In Gegensatz hierzu suchten R u ß und E h r l i c h¹⁾ das Stickstoffpentoxyd, also das Anhydrid der Salpetersäure mit Hilfe dunkler elektrischer Entladungen herzustellen, sie fanden, daß man zu einer weitgehenden Stickstoffoxydation in Form von N_2O_5 gelangt, wenn man die Entladungen auf ein Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch bis zum nahezu vollständigen Aufbrauch intermedial gebildeten Ozons andauern läßt.

Daß es möglich ist mit Hilfe derselben Entladungsformen den Prozeß so verschiedenartig ablaufen zu lassen, daß einmal wesentlich Ozon, das andermal Stickoxyde, ein drittesmal aber hohe Konzentrationen an Stickstoff-

¹⁾ Wiener Akad. Ber Mathemat Naturw Kl Abt CXX, 703 (1911) C XXIII, 1257 (1914), D.R.P. 266 345 (1912)

dentoxyd erzielt werden können, findet seine Erklärung darin, daß die als Entladung gleichzeitig Stickoxyd und Ozon, und zwar sehr viel mehr Ozon als Stickoxyd bildet, und daß beide Stoffe chemisch miteinander unter Bildung von Pentoxyd reagieren. Hierdurch wird das Gleichgewicht für NO gestört,

es bildet sich nach und wird wieder — da Ozon überschüssig bleibt — zu Pentoxyd oxydiert. Wird aber das Pentoxyd nach Aufbrauch des Ozons noch weiter der Einwirkung der Entladung ausgesetzt, so zerfällt es bis auf jenen geringfügigen Betrag, der durch die jeweilig gebildete Ozonmenge geschützt wird.

Bei gunstigen Arbeitsbedingungen wurden in Luft 90 bis 100, in einem halftigen Stickstoff-Sauerstoff-Gemisch etwa 250 Milligramm Pentoxyd im Liter erhalten. Zur Ausführung der Versuche diente ein Siemens-

rohr mit 140 ccm Inhalt, 4 mm Elektrodenabstand, Wasser diente als äußere Belegflüssigkeit und zur Kühlung, es wurde mit 50 Perioden und 15 000 Volt

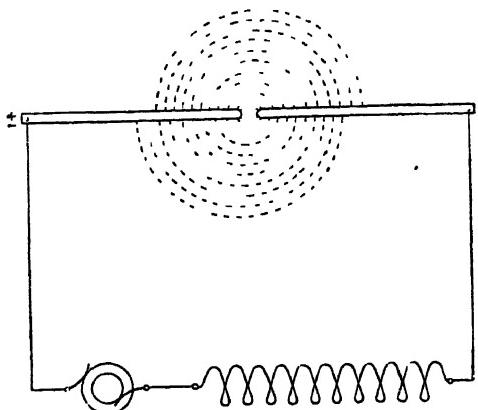


Abb 147

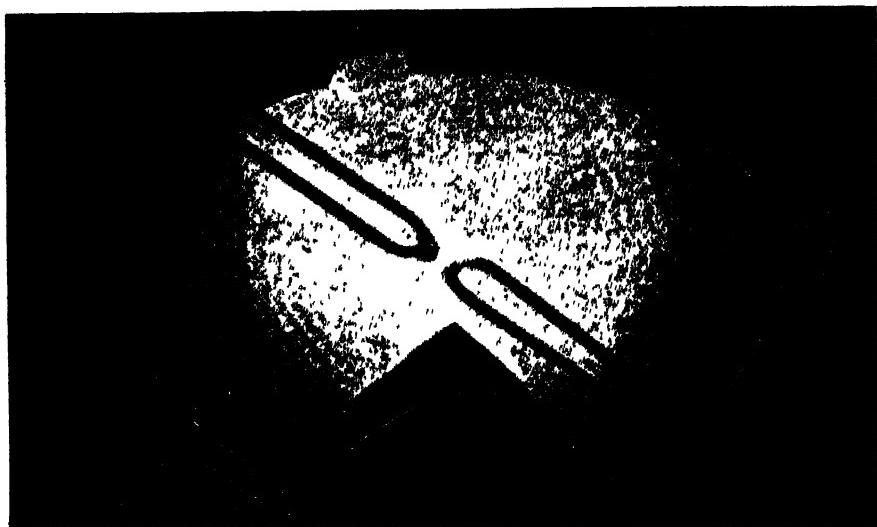


Abb 148.

und einem Gasstrom von 4 ccm in der Minute gearbeitet. Bei dieser Stromungsgeschwindigkeit erhält man etwa 200 Milligramm N_2O_5 im austretenden Gase

Bei erhöhter Strömungsgeschwindigkeit enthielt das Gas überschüssiges Ozon neben N_2O_5 , z. B. bei 14 ccm Strom in der Minute 175 Milligramm Ozon neben 50 Milligramm Pentoxyd.

Diese Versuche sind sehr bemerkenswert, die Gewinnung relativ so konzentrierter Stickstoffpentoxyd-Gemische aus denen sich sehr leicht konzentrierte Salpetersäure herstellen ließe, wäre hochbedeutsam, wenn es gelänge, die Reaktion in Einheiten durchzuführen, in welchen man größere Energie Mengen zur Wirkung bringen kann. Leider ist dies bei Anwendung dunkler elektrischer Entladung nicht möglich und so konnte dieses Verfahren aus denselben Gründen bisher keine Anwendung finden, wie das S. 217 f. erwähnte Verfahren von H a b e r und K o n i g.

Da die elektrischen Glümm entladungen, die dunkle Entladung und die Funkenentladung für die Stickoxyd erzeugung im großen keine Anwendung gefunden haben, ist im folgenden nur die Erzeugung mittels elektrischer Flammenbogen näher zu beschreiben, diese findet entweder mittels stabiler Lichtbogen statt, oder mittels solcher, welche durch Luftbewegung oder durch magnetische oder magnet elektrische Kräfte in ständig bewegter Form vor sich gehen. Die beiden letzteren Methoden sind vor der erstgenannten zur Ausführung gekommen. Die Beschreibung sucht, soweit es die übersichtliche Darstellung zulaßt, der zeitlichen Entwicklung zu folgen, in welcher die einzelnen Verfahren entstanden.

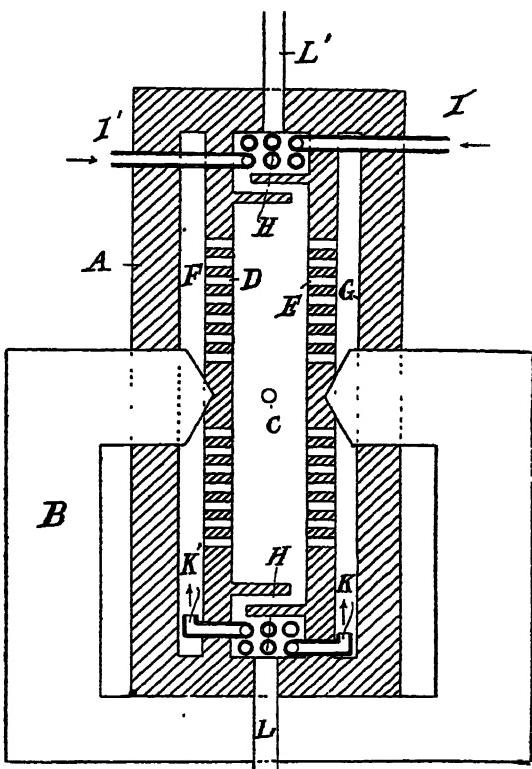


Abb. 149.

B. Konstruktion der praktisch verwendeten Öfen.

1. Die ersten Versuche.

Anfangs scheint man von der Ansicht ausgegangen zu sein, daß es gunstig wäre, den Lichtbogen auszudehnen, auch M u t h m a n n und H o f e r vermuteten ja, daß die Bildung des Stickoxyds vorzugsweise in der Zone III vor sich gehe (s. S. 220) und etwas ähnliches scheint auch den ersten Konstruk-

teuren vorgeschwobt zu haben; denn anders ware es wohl schwer zu verstehen, daß man von der so gelaufigen Anordnung der Bogenlampe, zwei vertikal übereinander angeordnete Elektroden zu verwenden, abgegangen sei, um zuerst

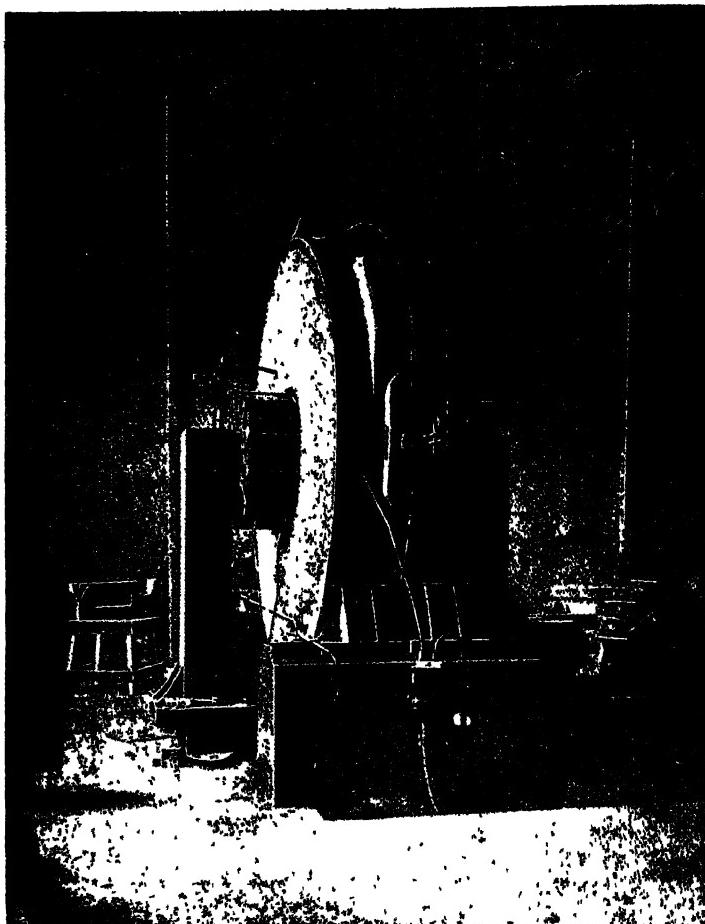


Abb. 150.

horizontal angeordnete Elektroden zu verwenden, wie es z. B. Mac. Dougall und Holes¹⁾ taten, (Abb. 145), denn solche Lichtbögen sind weniger stabil und reißen, wenn man die Luft vertikal an ihnen aufwärts streichen läßt leichter ab. Die Parallelschaltung mehrerer solcher Lichtbögen die von derselben Stromquelle gespeist wurden gelang nur schwer unter Zwischen- schaltung von Induktionsspulen usw.

¹⁾ Brit. Pat. 4643 (1899) Schweiz. Pat. 20092.

Die Flamme wurde mittels einer Spannung von 7000 Volt zwischen Platinelektroden hergestellt und brannte dann bei etwa 1000 Volt mit ca. 0,15 Amp. Bei geringerer Stromstärke riß der Bogen immer wieder ab, bei höheren Stromstärken sank die Ausbeute. Aus dem unverhältnismäßig groß gehaltenen Gefäß wurde das Gas mit einer Geschwindigkeit von 10 Liter pro Minute abgesaugt. Im Maximum wurde 33,6 g HNO₃ bei Behandlung von Luft, 65 g bei Behandlung des Rayleigh'schen Gasgemisches (s. S. 210, 216)



Abb. 151.

erhalten. Mit Elektroden aus Kalziumoxyd konnte man keine hinreichend stabile Flamme herstellen, mit Kohlenelektroden erhielt man außerst schlechte Ausbeuten. Zu einer regelmäßigen Erzeugung scheint man es nicht gebracht zu haben.

Nicht viel weiter kamen Bradley und Lovejoy bzw. die Atmospheric Products Co¹⁾ mit ihrer schon S. 210 kurz erwähnten Konstruktion, in welcher sie in einem 1,54 m hohen stehenden Eisenzyylinder von 1,23 m Durchmesser 23 um eine Vertikalachse rotierende Stahlkranze mit je 6 Spitzenelektroden (6) (Abb. 146) an 23 entsprechende mit 6 Spitzen ausgerüstete Gegenelektroden (5) vorbeikreisen ließen (auf der Zeichnung sind je 12 Elektroden gezeichnet) und damit 414 000 Funkenbogen in der Minute mittels Gleichstrom von

¹⁾ U S A Pat 709 867 709 868, schweiz Pat. 24 298 Brit Pat 8230 (1901)
15*

10 000 Volt erzeugten, welche zu einer Länge von 100—150 mm gezogen wurden, ehe sie abrissen. Die gleichnamigen Elektroden waren alle parallel geschaltet, vor jeder lag eine Induktionsspule (38) als Beruhigungswiderstand und zur Verhütung von Kurzschlüssen. Die Stromstärke im Funken zählte nach Millampères. Durch diesen Apparat wurden $11\frac{1}{2}$ (später 19,5) cbm Luft in der Stunde geleitet, die beim Austritt einen Gehalt von etwa 2,5 % NO aufwies. Erhalten wurden gunstigstenfalls 85—88 g HNO₃ pro Kilowattstunde eine allerdings nicht geringe Ausbeute.

Der komplizierte kostspielige Apparat, der noch mit Platin-Elektroden ausgerüstet war, hatte für seine Größe aber viel zu geringe Kapazität und Leistung und konnte schon aus diesen Gründen für den Großbetrieb keine geeignete Konstruktion vorstellen.

2. Öfen mit ständig abgerissenem und neu gebildeten Bögen.

a) Mit magnetisch verblasenen Bögen.

a) Ofen Birkeland und Eyde.

Das Problem, große Energiemengen in einer Hochspannungsflamme zur Wirkung zu bringen, lösten zuerst Birkeland und S. Eyde durch die Ausbildung¹⁾ der von Plucker schon 1861 festgestellten Tatsache, daß sich ein, im Gleichstrommagnetfeld, brennender Lichtbogen zu einer halbkreisförmigen Scheibe ausbreiten läßt. Die Bogen schreiten auf der negativen Elektrode rascher vorwärts, als auf der positiven, die halbkreisförmige Scheibe erscheint daher nach der negativen Elektrode verschoben. Bei Gleichstromlichtbogen und Wechselstrommagnetfeld oder umgekehrt erhält man eine kreisförmige Scheibe, da sich die abwechselnd oben und unten auftretenden Lichtbögen dem Auge zu einer vollen Fläche zu vereinen scheinen Abb. 147 u. 148 S. 224. Bei 30 Kilowatt lassen sich Lichtscheiben bis zu 1 m Durchmesser herstellen. Das Magnetfeld blaßt den kurzen, zwischen den, einander nahe gegenüberstehenden Elektroden, gebildeten Lichtbogen so rasch aus, daß man sehr große Energiemengen zur Wirkung bringen kann, ohne daß sich Kurzschlüsse herstellen können. Sobald ein Bogen abgerissen wird, wird die Luftstrecke zwischen den Elektrodenspitzen wieder durchschlagen, es bildet sich ein neuer Bogen, der sofort wieder magnetisch verblasen wird. Je stärker das Magnetfeld ist, desto schneller wird der Bogen ausgeblasen und dieses Spiel läßt sich hundert-, ja tausendmal in der Sekunde wiederholen.

Ihre Versuche begannen Birkeland und Eyde im Jahre 1903, in Ankerlökken bei Christiana mit einem Ofen von 3 Kilowatt, dann einem solchen von 300 Kilowatt. 1905 wurden die ersten 500 Kilowatt-Öfen in Notodden aufgestellt und fabriksgemäß betrieben, zur Anwendung gelangte hier Dreiphasenstrom von 50 Perioden und 500 Volt Spannung. Später wurden 1000, endlich 4000 Kilowattofen gebaut und in Betrieb gehalten. Der Durchmesser der Flammenscheibe, welche in den Öfen Birkelands und Eydes bei 300 Kilowatt etwa 1 m, bei 500 Kilowatt etwa 1,5 m beträgt, steigt bei 1000 Kilowatt auf 2 m, bei 4000 Kilowatt auf 3 m. Die Aufgabe,

¹⁾ D R P 179 882 U S A Pat 772 862, 775 123, 906 682, 1001 018

sehr große Energiemengen auf kleinem Raum zur Wirkung zu bringen, erscheint somit in glanzender Weise gelöst und dies hat dem Birkeland-Eyde-Ofen die ausgedehnte Anwendung gesichert, welche er gefunden hat.

Der Ofen, dessen erste fabrikmäßig ausgeführte Form durch die schematischen Figuren 147, 149 und die photographischen Abbildungen 150, 151 ver-deutlicht wird, hat dosenförmige Gestalt. Ein trommelförmiger, ausgemauerter Innenraum, in welchen von den Schmalseiten der Peripherie her wassergekühlte Kupferelektroden ragen, bildet den Reaktionsraum, in welchem die Flammenscheibe mittels der senkrecht auf die Ofenebene wirkenden Kraftlinien eines außerhalb angeordneten Elektrodenmagneten hergestellt wird. Das Gehäuse ist außen mit (geerdetem) Eisenblech bekleidet.

Ursprünglich wurden Kanäle zum Einleiten der Luft in der Ausmauerung des Ofens ausgespart, welche zum Schutz gegen jede Gasdurchlässigkeit das Material usw. von einer Kapsel aus Eisen umgeben wurde. Bald ging man aber dazu über¹⁾, diese Metallmantel in einiger Entfernung von der Mauerung anzubringen und den eigentlichen, schmal gehaltenen Ofenraum auf seinen Breitseiten durch zwei durchlochte, aus Chamottesteinen gebildete Zwischenwände (*D* u. *E* Abb. 149) zu begrenzen, welche also den Innenraum in eine Reaktionskammer und in zwei Seitenkammern *F* und *G*

teilten und es ermöglichten, die Gase der inneren Reaktionskammer senkrecht zur Ausbreitungsebene der Flamme zuzuführen, und zwar entweder derart, daß die Zuführung von beiden Seiten gleichzeitig geschieht oder allenfalls auch so, daß man die Gase durch die eine Wand zu-, durch die andre abfuhr.

A stellt die äußere Umhüllung des Ofens, *B* den Magneten vor, die Stellung der Elektroden ist durch *C* versinnlicht. Im Umfange des eigentlichen Ofenraumes können noch Rohren *H* eingelegt werden, welche der Erhitzung ausgesetzt sind und zum Vorwärmen der Luft benutzt werden können, welche

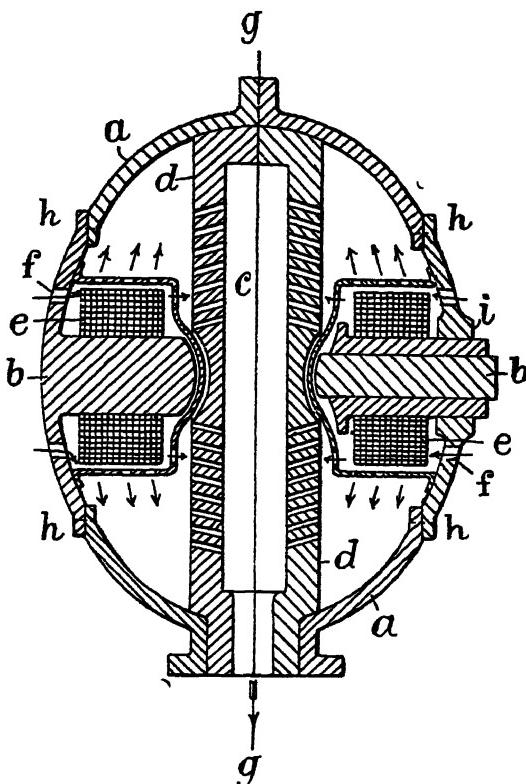


Abb. 152

¹⁾ D R P. 170 585, Brit Pat 20 049 (1903), 20 003, 28 613/14 (1904), 3525 (1905), 3680 (1906), 16 885 (1907), 6265 (1908).

durch I und I') eingeleitet wird, dann bei K, K') in die Außenkammern F und G und von hier gleichmäßig über die Fläche verteilt, in den Reaktionsraum durch die Öffnungen der Zwischenwände D und E gelangt. Bei L, L') wird das Gasprodukt aus dem Ofen geleitet.

Um die Wirkung des Magnetfeldes in der Mitte zu verstarken, wo der Bogen stets neu gebildet und besonders schnell ausgeblasen werden soll, werden die Pole des U-förmigen Magneten B zugespitzt und möglichst tief in den Ofen eingeführt.

Dieser Ofen, welcher in Notodden verwendet wurde und nach Überwindung der Schwierigkeiten, gegen welche jede neue Fabrikatinozmethode

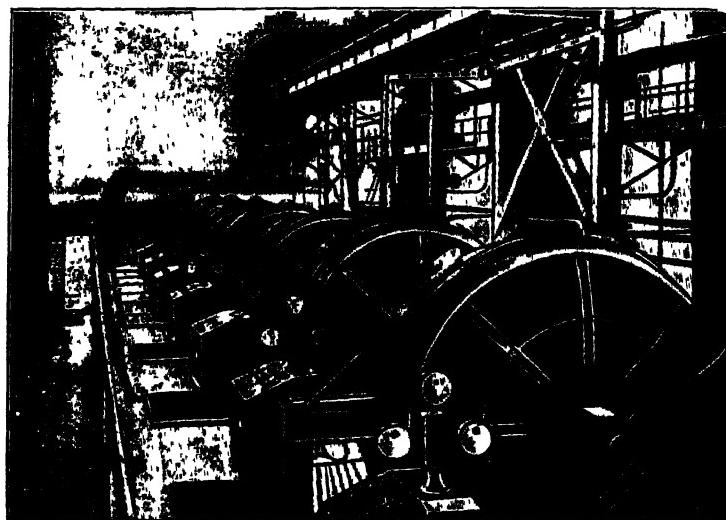


Abb. 153.

zu kampfen hat, zufriedenstellend arbeitete wurde weiterhin noch verbessert und erlangte etwa die auf der schematischen Abb. 152 dargestellte Form. Die Metallumkleidung dieses Ofens ist starker gehalten und konvex nach außen gewölbt, aus Blech zusammengesetzt, oder aus Eisen oder Stahl gegossen, sie wirkt im Ganzen als Magnet, tragt die in das Innere ragenden Magnetpole b mit den Wicklungen e und umschließt die in ihrer Mitte angeordnete Mauerung d . Die in den Ofen durch f eingeleitete Luft streicht an den Wicklungen e entlang und kuhlt dieselben, ehe sie im Sinne der Pfeile durch Öffnungen ihrer Verkapselung, dann durch die Öffnungen der gemauerten Zwischenwände d in den Reaktionsraum eintritt¹⁾.

Zweckmäßigerweise wird die Magnetkapsel aus zwei, im Wesen symmetrischen Stücken zusammengesetzt, welche nach ihrer Symmetrielinie $g-g$ leicht auseinandergenommen und leicht wieder zusammengesetzt werden können, um die Bloslegung der inneren Ausmauerung zu ermöglichen und

¹⁾ D. R. P. 371 350

dieselben für alle erforderlichen Manipulationen gut zugänglich zu machen. Dies wird noch dadurch erleichtert, daß die Pole nebst ihren Befestigungsflanschen bei h lösbar angeordnet sind.

Auf der rechten Seite der Abbildung ist weiters dargestellt, wie man den Magnetpol b in dem Kapselteil a bei z verschiebbar anordnet und einen inneren, gegen den äußeren verschiebbaren Teil des Polkerns verwenden kann, um die Feldstärke des Magneten und seine zerstreuende Kraft varriieren zu können. Nach der Anordnung des linken Teils der Abb. 152 kann dies, wenn auch auf minder bequemer Weise dadurch geschehen, daß man Zwischenlagen zwischen a und h einschiebt.

Die Magnetkonstruktion ersetzt hier also die sonst notwendige äußere Metallverkleidung, die U-formige Umfassung des Ofens entfällt. Die schon mit Rücksicht auf die magnetische Leitfähigkeit starker gehaltenen Kapselwände machen den Ofen stabiler und dämpfen das beim Betrieb auftretende Knattern,

welches bei den früheren Ofentypen, bei denen die leichte Metallbekleidung geradezu als Membran wirkte, unleidlich geworden war. Günstig wirkt auch die Vergrößerung des Luftraums in der Kapsel, weil die äußere Luftkammer nunmehr als Puffer wirkt, welcher die Stabilität und das ruhige Brennen der Flamme erhöht. Obwohl ein Abreißen der Flamme bei dieser Arbeitsweise nicht zu befürchten ist, da sie ja an und für sich zur Betriebsweise gehört, ist die Herstellung ruhiger Verhältnisse, das Ausschließen größerer Schwankungen etc. für den gleichmäßigen Betrieb des Ofens sehrforderlich.

Der kraftige Bau der Kapsel und ihre gewollte Form wurde ein Arbeiten bei hoherem Druck zulassen, welches einige Zeit (wohl wegen der beforderten NO_2 -Bildung) in Erwägung gezogen worden, aber nicht praktisch zur Durchführung gekommen ist.

Die Elektroden werden aus wassergekühlten, U-formig gebogenen, 6 m langen Kupferrohren von 4 cm Durchmesser und 3 mm Wandstärke her-



Abb 154

gestellt, auf deren Knie eine Kupferspitze aufgesetzt ist. Die zwei Spitzen der beiden Elektroden stehen einander auf 8 mm gegenüber. Unter normalen Arbeitsbedingungen beträgt die Lebensdauer dieser Elektroden etwa 3—4 Wochen, diese Lebensdauer wird aber beträchtlich (bis auf 3—5 Tage) verkürzt, wenn man sauerstoffreicheres Gas zur Anwendung bringt, oder unter erhöhtem Druck arbeitet, also in allen Fällen, in welchen der Partialdruck des Sauerstoffs erhöht wird, und eine schnelle Oxydation herbeiführt. Eisenlegierungen, wie Chromnickelstahl unterliegen unter denselben Verhältnissen zwar keiner so starken Oxydation, sie schmelzen aber an den Fußpunkten der Lichtbögen nach kurzer Zeit durch und sind deshalb auch nicht verwendbar. In solchen Fällen arbeitet man am besten mit Silberelektroden¹⁾, welche 1—2 Monate lang halten.

Die für die Ausbeute vorteilhafte Anwendung eines sauerstoffreicherem Gasgemisches, als es die Luft ist, am besten eines Gemisches aus gleichen Volumteilen Sauerstoff und Stickstoff zwingt dazu, die Gase zwischen Ofen und Absorptionsanlage in ununterbrochenem Kreislauf zu halten, weil sonst der größte Teil des zugesetzten Sauerstoffs angesichts des Umstandes, daß nur etwa 2,5 % beim Durchgang des Gases durch den Ofen umgesetzt werden, verloren ginge. Nun arbeitet man in der Regel mit einem geringen Minderdruck (etwa 10 mm Wassersäule), welcher dazu dient, die Gase in den Ofen einzusaugen. Durch jede Undichtigkeit der Apparatur dringt also etwas Luft ein, welche den Perzentgehalt des Sauerstoffs im Gemisch herabdrückt, so daß man ständig wieder Sauerstoff zuführen muß und zwar mehr, als bei der Reaktion verbraucht wird. Um hierbei möglichst ökonomisch zu verfahren, entzieht die Norsk Hydro Elektrisk Kvaerstofaktieselskab²⁾ dem im Kreislauf gehaltenen Gasgemisch standig einen Volumanteil, isoliert aus diesem Gasgemisch, welches mehr Sauerstoff enthält als Luft, wieder den Sauerstoff, was leichter ist wie aus sauerstoffärmerer Luft und mischt diesen, noch durch einen Zusatz vermehrten Sauerstoff dem in Zirkulation gehaltenen Gasgemisch wieder zu, dessen Zusammensetzung so konstant gehalten wird.

Die im Ofen hergestellte Gastemperatur wird von Birkeland auf etwa 3200 Grad Celsius angegeben, die der Ofenwände auf etwa 700 Grad. Ein 4000-Kilowatt-Ofen verbraucht in der Minute 200 cbm Frischluft, welche ihn mit etwa 1000 Grad und einem Gehalt von ca 1,25 % NO verläßt, sie nimmt dann infolge der Warmausdehnung ein Vielfaches des ursprünglichen Volumens ein (etwa das 4,5fache) und es läßt sich hieraus ermessen, welch mächtige Exhaustoren man zur Anwendung bringen muß, um derartige Gasmassen im Umlauf zu erhalten. Bis auf eine Temperatur von 150 Grad herunter kann man die Gase durch Leitungen aus Eisen führen, bei tieferen Temperaturen würden sie Eisen angreifen und man stellt daher die Metallflächen, welche mit den kalten Gasen in Berührung kommen, aus Aluminium her.

Bei Behandlung von Luft gewinnt man rund 600 kg HNO₃ pro Kilowatt-Jahr, behandelt man Gemische aus gleichen Volumteilen Sauerstoff und Stickstoff (nebst etwa 1,7 % Edelgas), so steigt die NO-Konzentration um

¹⁾ D R P 384 105

²⁾ D R P. 310 859

ca. 20 % und die Ausbeute erhöht sich auf 720 kg pro Kilowatt-Jahr. Die erhöhten Betriebskosten scheinen durch diese Produktionssteigerung in diesem Falle nicht ausgeglichen zu werden. Pro 1000 Kilowatt sind dann 2000 cbm (kali gemessen), Gasgemisch im Umlauf zu halten, welchen stündlich 140 cbm entnommen werden müssen. Der aus diesen 140 cbm zurückgewonnene Sauerstoff wird nebst 19,5 cbm frischen Sauerstoffs stündlich zugeführt, um das Gasgemisch auf konstanter Zusammensetzung zu halten. Die ständig zuzusetzenden Sauerstoffmengen betragen also das Vier- bis Funffache des chemisch gebundenen Sauerstoffs.

Der elektrische Leistungsfaktor des Ofens beträgt 0,7.

Von allen Ofensystemen ist der Birkeland-Eyde-Ofen derjenige, welcher die bedeutendste Verwendung gefunden hat. Der Fabrik in Notodden, welche 1908 bis auf 50 000 Kilowatt ausgebaut wurde (und 7000 t erzeugte), folgten zwei neue Anlagen Rjukan I und Rjukan II, deren erstere 1908–1912 gebaut, deren zweite bis 1916 fertiggestellt wurde, sie besitzen beide zusammen eine Kapazität von 210 000 Kilowatt und eine maximale Leistungsfähigkeit von 125 000 Tonnen HNO_3 entspr. 228 000 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ im Jahr.

In den letzten Jahren wurden 80–82 % der Produktion auf Herstellung von 30 %iger Salpetersäure, 15–17 % auf die Bildung von Natriumnitrat verwendet (3 % gehen verloren). Die 30 %ige Salpetersäure wurde zum allergrößten Teil auf Kalksalpeter verarbeitet (ein kleinerer Teil auf hochkonzentrierte Salpetersäure, die in Aluminium-Tank-Wagen zum Versand gelangt). Die maximale Leistungsfähigkeit wurde somit ca. 185 000 t $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ betragen haben. Erzeugt wurden 160 000 t im Jahre.

Neuerdings soll freilich dem Vernehmen nach, ein Teil der Anlage durch eine solche ersetzt werden, in welcher das Haber-Bosch-Verfahren zur Ausübung kommt.

In den Pyrenäen hat die Norwegian Nitrate Co. in Souloim 4 Birkeland-Ofen à 4000 Kilowatt aufgestellt, sie erzeugt gleichfalls Kalksalpeter neben Natriumnitrat und Salpetersäure.

Daß diese Ofentypen in so kolossalem Umfange Anwendung fand, mag zum Teil dem auch zuzuschreiben sein, daß die örtliche Lage an billiger Wasserkraft eine gute war und daß man bei den Vergrößerungen der Fabrik am liebsten die Ofentypen anwendete, welche sich bisher dort so gut bewahrt hatte, den Ausschlag aber gab hierbei der Umstand, daß die Ofen von allen die größte Kapazität besitzen, leicht zu bedienen sind und durchaus betriebssicher sind.

β) Ofen von J. Moscicki

Dem Beispiel Birkelands folgend, suchte auch Moscicki¹⁾ einen Lichtbogen durch magnetische Kräfte zu beeinflussen. Er erzeugt aber den Lichtbogen zwischen zwei konzentrischen Elektroden und zwingt denselben durch den Einfluß eines (durch Elektromagneten oder durch Drahtkreise hergestellten) Magnetfeldes sich in rasche Rotation zu setzen. Es entsteht so, statt einer Flammenscherbe ein Flammenring, der zwischen den Elektroden im Kreise läuft. Die zu behandelnde Luft wird durch diesen Ring hindurchgeblasen und so nur kurze Zeit mit dem Lichtbogen in Berührung gebracht. Durch Steigerung der magnetischen Feldstärke kann

¹⁾ D R P 198 240, 209 959, 236 882, 252 271, 265 834

die effektive Spannung der rotierenden Flamme vergrößert werden, um dies aber noch in weitgehenderem Maße zu erreichen, will Moscicki „nicht in Reaktion gelangende, relativ kalte Gase“ zwischen die einander nahe gegenüberstehenden Elektroden durchleiten. Dieser Gedanke durfte nicht sehr glücklich sein.

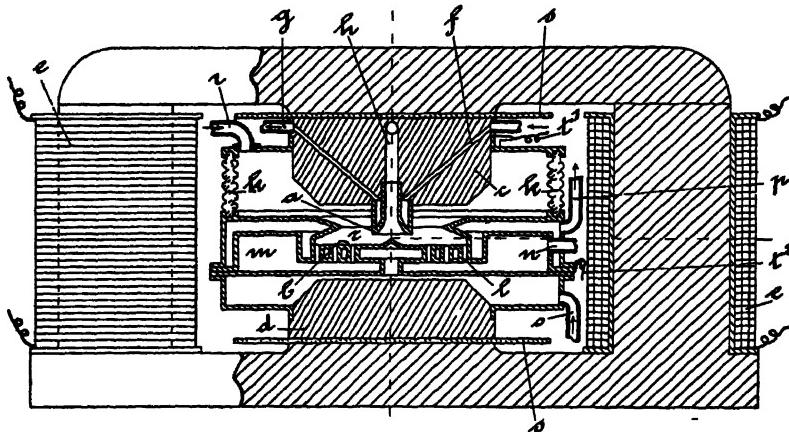


Abb. 155.

Die vorgeschlagene Anordnung wird auf der schemat. Abb. 155 im Vertikalschnitt dargestellt. Die Elektroden a und b sind in der Mitte eines durch die Wicklungen e , e erregten starken Elektromagneten mit den Polschuhen c

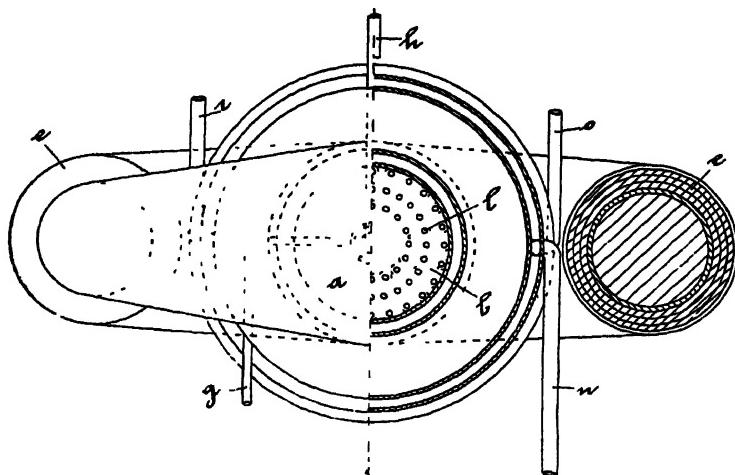


Abb. 156

und d in der Weise angeordnet, daß die Flamme in unmittelbarer Nähe der flachen Elektrode b rotiert, welche mittels der Röhre f und g mit Kuhlwassergespeist wird.

Ein im Polschuh e und der oberen Elektrode ausgesparter Kanal h dient

zum Einleiten der kühlenden Gase, welche nicht an der Reaktion teilnehmen sollen und deshalb zwischen der Flamme und den Absaugkanälen in *b* einströmen. Die zu behandelnden Gase werden hingegen durch *i* eingepreßt, sie durchstromen den Ringraum, welcher durch den Isolationszylinder *k* abgeschlossen ist, um später die Flamme von oben nach unten zu passieren. Beide durch *i* bzw. *h* eingeleiteten Gasanteile gelangen schließlich durch die Kanäle *l* in den Sammelraum *m* aus dem sie durch ein Rohr *n* abgezogen werden.

Es scheint, daß dieser Apparat, besonders, was das ruhige Brennen der Flamme, welche bei jedem Stromwechsel erlischt und neu gezündet werden muß, betrifft, nicht recht befriedigt hat. Diese Neuzündung erfolgt meist an der Stelle, an welcher sich der Lichtbogen im letzten Moment vor seinem Erlöschen befand, weil sich dort noch ionisierte Gase befinden. Es kommt aber auch oft vor, daß die ionisierten Gase weggeblasen werden und dann erfolgt die Neuzündung viel schwerer. Auch das Durchtreiben der Luft von oben her durch den Lichtbogen und die Heranziehung eines kühllenden Ersatzgases scheint sich nicht bewahrt zu haben, denn in einer neueren Konstruktion, welche in der schematischen Abb. 156 dargestellt ist, wird die Luft von unten durch 3 eingeführt und oben bei 5 abgezogen, ohne daß Zusatzgas eingeleitet wurde.

Die zentrale gekühlte Elektrode 12 ist so gestaltet, daß ihr Abstand von der ringförmigen Gegenelektrode 13 durch Heben oder Senken leicht reguliert werden kann. Der Reaktionsraum 1 ist von einem zylindrischen Gefäß 6 umgeben, in welches durch die Rohre 7 und 8 eine Kuhlflüssigkeit ein- und ausgeleitet werden kann. Die bei 1 behandelten Gase werden demnach in der von außen gekühlten Leitung 4 rasch abgeschreckt, 9 dient als Dampfauslaß.

Beim Betriebe des Ofens wird Luft mit einer Stromgeschwindigkeit von 50—100 m pro Sekunde zwischen der zentralen Elektrode und der ringförmigen Gegenelektrode 13 durchgeblasen. Springt nun die Hochspannungsflamme von einer Elektrode zur anderen über, so wird sie nicht allein durch das magnetische durch die Spule 10 erzeugte Feld in Rotation versetzt, sondern auch durch den Gasstrom nach oben ausgedehnt, ihr Fußpunkt wandert dabei von der Kante 13 gegen die äußere Peripherie, die Länge des Bogens wird vergrößert und der Ofen kann demgemäß starker belastet werden.

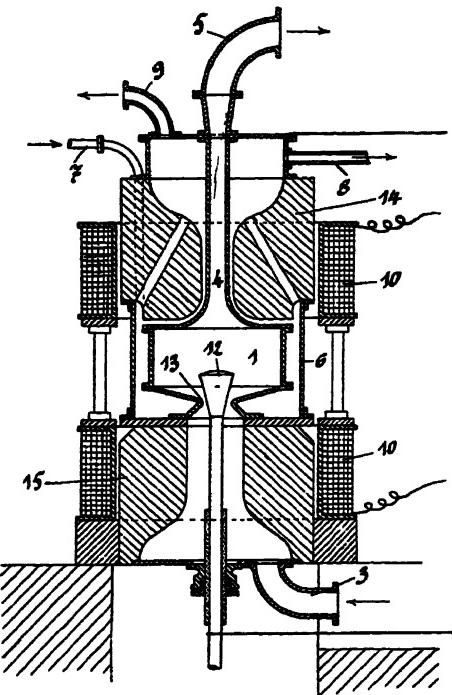


Abb. 157.

Der Gedanke, einen Luftstrom auf die Funkenstrecke zu richten, um die der gebildeten Gasprodukte nach der weiteren Einwirkung zu entziehen, ist wohl zuerst von N a v i l l e und G u y e 1895 in einem Patente¹⁾ zum Ausdruck gebracht worden, welches bis zu einem zeitlichen Ablauf aufrecht erhalten worden ist, obgleich es meines Wissens nicht zur Anwendung gekommen ist. Er ist dann mit Erfolg von den Gebrüdern P a u l i n g in meisterhafter Weise zur Ausführung gebracht worden, welche im nächsten Abschnitt eine nähere Beschreibung findet.

Ein im Interesse der Neuhaußner Gesellschaft für Aluminiumindustrie im Jahre 1908 in Chippis (Schweiz) aufgestellter Versuchsofen von 60 HP. scheint noch nach der ersten Konstruktionsart gebaut gewesen zu sein. Der Ofen soll befriedigt haben, die Absorption der nitrosen Gase erfolgte unvollständig, 1911 soll die Anlage vergrößert, die Absorption verbessert worden sein. Neuerdings soll diese Anlage endgültig stillgelegt worden sein.

Eine zweite Anlage wurde in Jaworzno bei Bory in Polen 1921 in Betrieb gesetzt, sie war für 7000 Kilowatt installiert, sie scheint aber gleichfalls still zu stehen.

Nach Angabe von H u b e r²⁾ liefert der M o s c i c k i -Ofen 525 kg HNO₃ pro Kilowattjahr und arbeitet mit 3000 Volt und 50 Perioden. Demnach wären die Ausbeuten merklich geringere als diejenigen des Birkeland-Eydé-Ofens. Hinsichtlich der Energiekapazität steht er sicher hinter diesem älteren Ofen zurück der unter den Ofentypen, welche magnetisch ausgeblasene Lichtbögen verwenden, in dieser Hinsicht fraglos noch unerreicht geblieben ist³⁾.

γ) Vorschläge H. Andriessens.

Eine kritische Studie der im Birkeland-Ofen herrschenden Verhältnisse haben Andriessens zu der Ansicht geführt, daß es zwar vorteilhaft sei, den Lichtbogen möglichst stark magnetisch auszublasen, daß es aber andererseits wünschenswert wäre, die Flachenausdehnung der Flammenscheibe möglichst einzuschränken, damit man in kleinerem Reaktionsraume arbeiten, die Gase schneller durch die Flamme führen kann, um weniger überschüssige Luft im Apparat zu haben, die Gase kurzere Zeit mit dem Lichtbogen in Berührung zu bringen und damit bessere Ausbeuten und höhere Konzentrationen zu erreichen.

Diese Forderung glaubt er in einer Anordnung⁴⁾ nach bestehendem Schema gerecht zu werden, in welchen die zwischen den Elektroden *a* und *b* gebildete Funkenstrecke außer durch den Magneten *e f* noch durch einen „entionisierenden“ Gasstrom (also wohl einem kalten Luitstrom), welcher durch *k* eingeleitet wird ausgeblasen werden soll.

Von einer Anwendung dieser Abänderung der Anordnung Birkelands ist nichts bekannt geworden.

¹⁾ D R P 88 320

²⁾ Z f Elektrochemie XXV 255 ff (1919)

³⁾ Über eine wie es verlautet, 3000 K W großer Anlage der Electro-Chemical Co of Canada, welche in Island mit Rotations-Flammenbögen arbeiten soll, ist mir nichts Näheres bekannt geworden

⁴⁾ D R P 284 341, 285 111, 296 395 z T gemeinsam mit J Scheidemandel.

b) Durch Verblasen der Bogen mittels Luftströmen.

a) Der Ofen der Gebrüder Pauling¹⁾ (bzw. der Salpetersaure-Industrie-Gesellschaft Gelsenkirchen und Luftverwertungs-Ges m b. H., Innsbruck.)

Nach dem Zeitpunkte ihrer Entstehung sowohl, wie auch ihrer Bedeutung dürfte die von H. und G. Pauling geschaffene Ofentyp gleich nach derjenigen Birkelands zu nennen sein, sie überrascht durch die Eleganz ihrer Konstruktion und ist, was die Einfachheit des Betriebes und dessen Sicherheit betrifft derjenigen Birkelands an die Seite zu stellen.

Das Verfahren beruht auf der Verwendung des Prinzipes der Hörmersblitzableiter, es werden bei demselben also Lichtbögen hergestellt, welche sich selbst im Raum bewegen, denn der an der engsten Stelle zwischen den Elektroden überpringende Funken zündet einen Bogen, welcher infolge des Auftriebes der heißen Gase und der Wirkung des durch ihn selbst hergestellten magnetischen Feldes nach oben eilt, an Länge zunimmt und bei jeder Halbperiode des Wechselstromes abreißt, um an der tiefsten und engsten Stelle zwischen den divergierenden Elektroden wieder neu zu entstehen. Durch einen Luftstrom, welchen man von unten nach oben durch Einpressen oder Absaugen erzeugt, kann der Bogen noch weiter ausgedehnt werden.

Es ist überraschend, daß dieses so einfache und elegante Prinzip schon 1901 von Bradley und Lovejoy ins Auge gefaßt worden war, welche

gemäß Abb. 158 in einer Glaskugel 1 zwei aufrecht divergierende Elektroden 5, 6 anordneten, die sie aus dem Transformator 9, 10 mit schwachem, hochgespanntem Strom speisten, und daß sie diese glückliche Idee anscheinend nicht weiter verfolgten, sondern sich lieber dem Ausbau ihrer andern, weniger zweck-

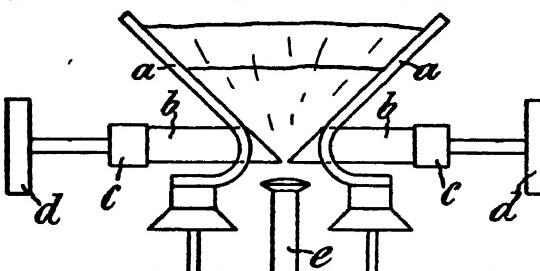


Abb. 159

maßigen Konstruktion zuwendeten, welche S 227f beschrieben wurde

Allerdings ist die technische Durchführung des Gedankens nicht so leicht gewesen als man glauben konnte und sie gelang den Gebrüdern Pauling erst nach Auffindung einer Reihe von Kunstgriffen, welche dem Prinzip eine praktische Form gaben. Den Ausschlag durfte dabei vor allem die von Pauling erfundene Zundvorrichtung²⁾ und Schaltung³⁾ gegeben haben, welche es ermöglichte, stabile Flammen von großem Energieinhalt mit verhalt-

¹⁾ D. R. P. 193 366, 213 710

²⁾ D. R. P. 180 691, 187, 367, 202 763, 203 747, 205 464, 184 958, 186 454, 193 402, 196 829, 258 385.

³⁾ D. R. P. 198 241, 269 238.

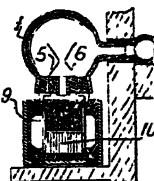


Abb. 158.

nismäßig niedriger Spannung herzustellen, durch welche man große Luftmengen führen kann.

Bei der Verwendung gewöhnlicher Hornerelektroden kann man nämlich, da die anwendbare Spannung begrenzt ist nur dann größere Energiemengen zur Entfaltung bringen, wenn man die Stromintensität erhöht. Solche Stromstärken erfordern aber die Verwendung dicker Elektroden, die einander an der tiefsten, der Ziindstelle, auf wenige Millimeter genährt werden müssen und den verfügbaren Raum bis auf einen schmalen Spalt abschirmen, welcher zu eng wird, um den gewaltigen Gasmassen, welche für die Bildung einer großen Flamme nötig waren, den Durchtritt zu gewahren. Man wurde sich

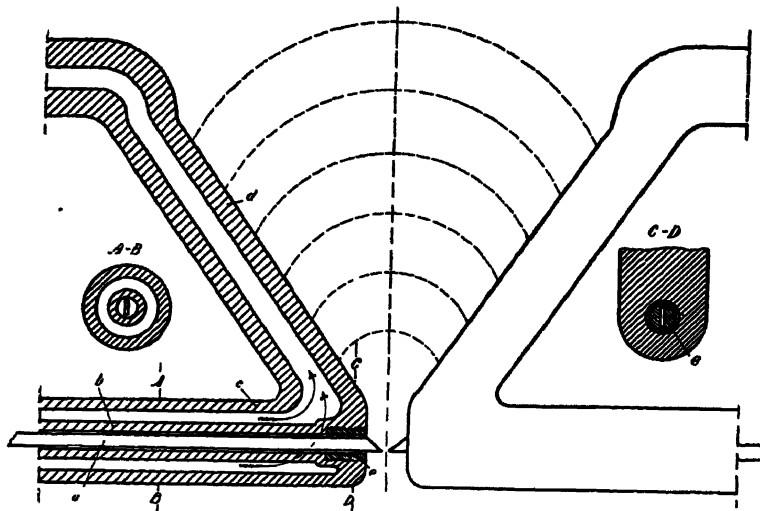


Abb. 160.

also dazu gezwungen sehen, die Gasmasse schräg von beiden Seiten zuzublasen, was die Flamme wieder ungünstig beeinflußt. Die Zundvorrichtung Paulings beseitigt diese Schwierigkeit, indem sie nach Anordnung der umstehenden Abb. 159 zwei schmal gehaltene Zundschnäiden *b* an der engsten Stelle zwischen den, einige Zentimeter dicken, feststehenden Hauptelektroden *a* in den Zwischenraum ragen läßt. Diese Zundschnäiden haben nur einen kleineren Querschnitt, sie werden hochkant gestellt, schirmen also die Luft nicht ab, man führt sie durch einen in den Elektroden vorgesehenen Kanal ein und kann ihre Stellung leicht so regulieren, daß zwischen ihnen, einander gegenüberstehenden Spitzen, nur ein Abstand von wenigen Millimetern für die Bildung des zündenden Funkens frei bleibt. Da sie sich mit der Zeit infolge Abbrand usw. abnutzen, muß man sie ab und zu wieder einstellen, dazu sind die durch ein isolierendes Zwischensegment *c* mit einer Einstellvorrichtung *d* verbunden. Das Gas wird unterhalb des Lichtbogens eingeblasen, dies wird auf der Abb. 158 durch die Gasdüse *e* versinnlicht.

Beim Betriebe nutzen sich hauptsächlich die mittleren, geneigten Teile der Hauptelektroden ab, an welchen die heißen Teile des Bogens entlang

laufen. Um die Elektroden länger benutzen zu können, kann man jede derselben aus drei Stücken zusammensetzen, welche man durch Flanschen verbindet und den mittleren schrägliegenden Teil verdrehen, sobald er an seiner, dem Bogen zugekehrten Fläche eine zu große Abnutzung erfahren hat. So kann man nach und nach die ganze Kreisoberfläche dieses Teiles der Elektrode in Benutzung nehmen. Ist er schließlich allseitig abgenutzt, so genugt es meistens diesen Teil der Elektrode durch einen neuen zu ersetzen, weil die andern zwei eine ganz wesentlich längere Lebensdauer besitzen.

Wie in andern analogen Fällen verleiht man den Elektroden dadurch größere Haltbarkeit, daß man sie mittels durchgeleiteten Wassers kühlt,

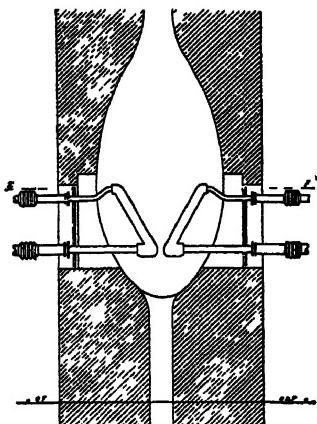


Abb. 161.

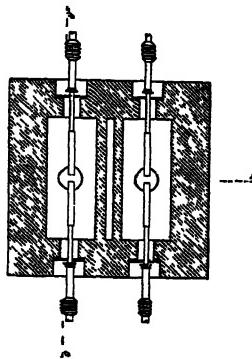


Abb. 162.

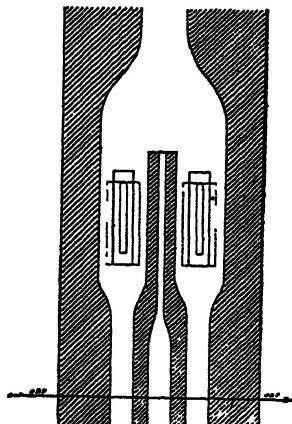


Abb. 163.

man gewinnt dadurch den Vorteil, daß auch die Zündschneiden, welche man durch ein Rohr führt, das in den unteren wagrechten Teil der Elektrode zentral angeordnet, ist durch die Elektroden, wie von einem Kühlmantel umfaßt sind, welches ihre Temperatur nieder hält und ihre Lebensdauer erhöht.

Die Abb. 161 verdeutlicht die Konstruktion dieser verbesserten wassergekühlten mit Zündschneiden ausgerüsteten Elektroden, welche dauernd in Verwendung stehen. In derselben stellen *d*, *c* die kupfern¹⁾ Hauptelektroden (ohne Flanschverbindungen) vor, welche rohrformig gehalten und wasserdriffflossen sind, in ihrem unteren wagrechten Teil nehmen sie das Rohr *b* auf, durch welche die Zündschneiden *a* geschoben werden. Diese haben rechteckigen Querschnitt und sind hochkant gestellt, sie füllen demgemäß den kreisrunden Querschnitt des Kanals *b* nicht ganz aus und derselbe wird deshalb noch durch einen, außen mit Gewinde versehenden Zylinder *e* abgeschlossen, welcher zur genauen Führung der Zündschneiden einen Schlitz tragt, durch welchen das Ende der Zündschneide hervorschaut. Durch Ver-

¹⁾ Eisenelektroden erscheinen auch verwendbar, weil sie sich bald mit einer schützenden Oxydschicht bedecken, doch bevorzugt man bei Wasserkühlung die besser wärmeleitenden Kupferelektroden.

drehen dieses Abschlußstückes läßt sich der Schlitz und somit auch die Zündschneide genau vertikal einstellen, was für den guten Betrieb erforderlich ist.

Die Haupteletroden stehen einander derart gegenüber, daß sie an der engsten Stelle sich auf ca 40 mm nähern, und von dort mit je 30° Neigung divergieren. Die Zündschneiden werden einander bis auf 15—20 mm genähert. Die durch eine Düse eingeführte, durch die abziehenden Gase vorgewärmte

Luft tritt mit einer Temperatur von 200 Grad in den Ofen ein und umspült die Elektroden ihrer ganzen Länge nach Kaliberscheiben, welche man in die Luftleitung (wie Blenden in ein Objektiv) einschieben kann, gestatten es die Luftzufuhr zu regeln.

Aus Gründen, welche im nachfolgenden näher erörtert werden, baut man in jedes Ofengehäuse zwei Elektrodenpaare ein, welche parallel zueinander angeordnet, elektrisch aber in Serie geschaltet sind (Abb. 162). Die beiden Elektrodenpaare wurden früher durch eine Zwischenmauer von einander getrennt, welche später hin aber fortgelassen werden konnte (Abb. 163). Der Ofenschacht ist nach oben verjüngt, um den Gasstrom und somit auch die

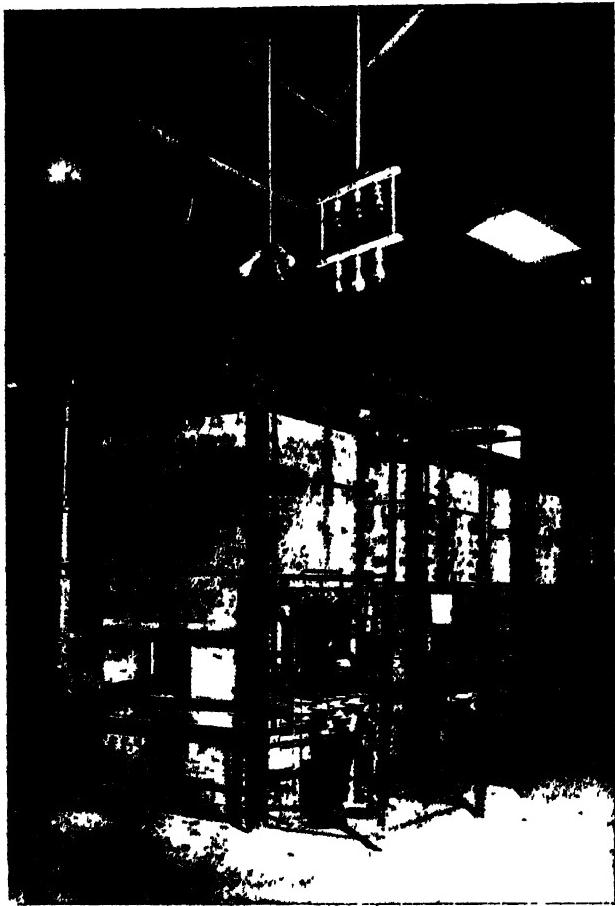


Abb. 164.

Abschreckung der nitrosen Gase nach dem Verlassen der Flamme zu beschleunigen. Die Abschreckung erfolgt mittels „Umlaufluft“, welche in die oberen Teile des Schachtes seitlich eingeführt wird. Diese Umlaufluft ist abgekühltes Gasprodukt, welches vor dem Eintritt der abgekühlten Gase in die Absorptionsanlage abgezweigt und in den Ofen zurückgeführt wird. Die Ab-

schreckung erfolgt somit durch kaltes Gas ohne daß eine Verdünnung bzw. eine Verminderung der Stickoxydkonzentration eintritt.

In der Anlage in Patsch bei Innsbruck sind 24 Öfen (3 bilden eine Gruppe) aufgestellt, deren jeder mit zwei Elektrodenpaaren ausgerüstet ist, welche je 100 Ampère und 2500 Volt aufnehmen. In jedem Ofen werden somit 500 Kilowatt, in jeder Flamme 250 Kilowatt zur Wirkung gebracht. Die Periodenzahl beträgt 42. Die Luft verläßt den Ofen mit einer Temperatur von 1500 Grad (Celsius), welche knapp hinter dem Ofenschacht auf 1000 Grad



Abb. 165.

und darunter fällt Durch jeden Ofen werden stündlich 800 cbm Luft durchgeföhrt Die Figuren fuhren das Bild eines Ofens und einer Ofenreihe vor

Die Serienschaltung der zwei Elektrodenpaare erfolgt nach den Schema der Abb. 161—163¹⁾ Man erkennt aus derselben, daß der Mittelpol zwischen den zwei Elektrodenpaaren durch einen sehr hohen Widerstand 1 überbrückt wird. Schaltet man den Strom ein, so tritt zunächst die volle Maschinenspannung an dem einen Elektrodenpaare auf und es bildet sich hier eine Flamme, dabei sinkt die Spannung zwischen diesen Elektroden und fast die ganze Spannung tritt nun an den Enden des großen Widerstandes auf; da diese gleichzeitig Pole der zweiten Funkenstrecke sind, tritt nun an derselben eine Spannung

¹⁾ Etwas andere Schaltungen, durch die es ermöglicht wird auch eine größere Anzahl von Flammenbögen parallel und hintereinander zu erhalten, sind in den D R. P. 193 366 und 213 710 angegeben (s. dazu Abb. 166—168 auf folgender Seite)

auf, die dazu hinreicht, dort einen Funken zu bilden, welcher den zweiten Bogen entzündet.

Bei Inbetriebnahme eines Ofens stellt man erst einen Minderdruck von ca. 30 mm Wassersäule durch den Exhauster her, betätigt die Wasserzirkulation der Geblase und schaltet nun mittels Schaltthebel ein.

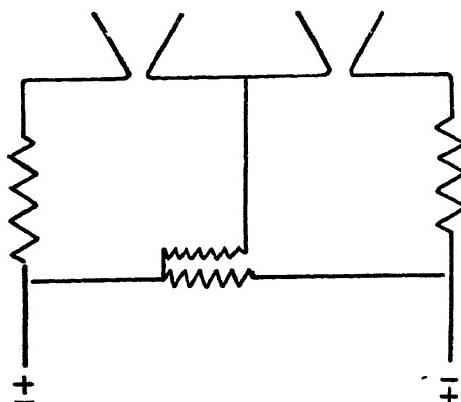


Abb. 166.

Die Zündung erfolgt sicher ohne jede Schwierigkeit, unter heftigem Knattern bildet sich die Flamme, sobald dies erfolgt ist, werden die Zundschneiden so reguliert, daß der Ofen die normale Ampèrebelastung aufnimmt. Infolge des langsamten Abbrennens, der aus Elektrolytkupfer hergestellten Zundschneiden müssen diese ab und zu durch Drehen eines Handrades nachgestellt werden. Die Flamme (Abb. 169) erreicht eine Höhe von etwa einem Meter und brennt außerordentlich stabil, man kann sie durch ein Schauloch und dunkle Gläser betrachten, man beobachtet dann leicht

die kleinen Zundfunken, welche zwischen den Spitzen der Zundschneiden überspringen, den Zustand und die Entfernung der Zundschneiden usw.

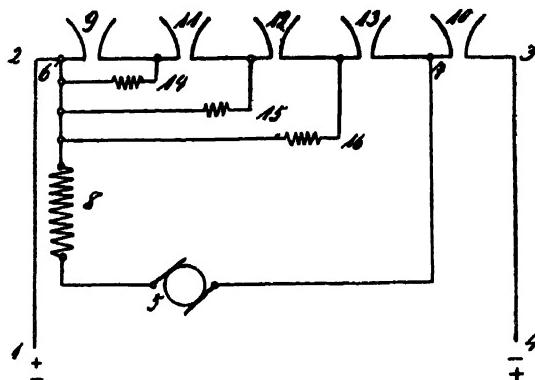


Abb. 167.

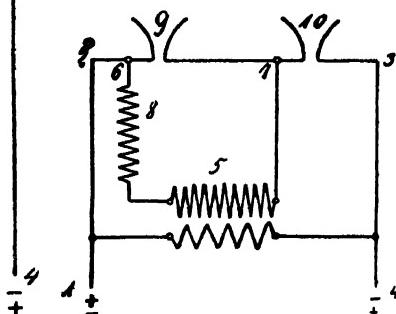


Abb. 168.

Andere, in verschiedenen Hohen des Ofenschachtes angebrachte verschließbare Locher dienen zur Entnahme von Gasproben.

Die Ofen arbeiten meist ununterbrochen durch, im Mittel, 200 Stunden. Nach dieser Zeit sind gewöhnlich die Zundschneiden abgenutzt und der Ofen muß zu ihrer Erneuerung abgestellt werden. Beim Abschalten wird sein Schacht durch einen Schieber gegen die Rohrleitung abgesperrt. Außer den Elektroden und Zundschneiden, welche einem regelmäßigen Verschleiß unterliegen, bedarf der Ofen keiner Materialerneuerung und hat praktisch un-

begrenzte Haltbarkeit. Bei guter Arbeit ist der Betrieb so einfach, daß mehrere Öfen von einem Mann überwacht werden können. Die ganze Anlage (inklusive der Absorptionsanlage, welche am meisten Bedienung erfordert), beansprucht 20 Mann (also 60 Schichten).

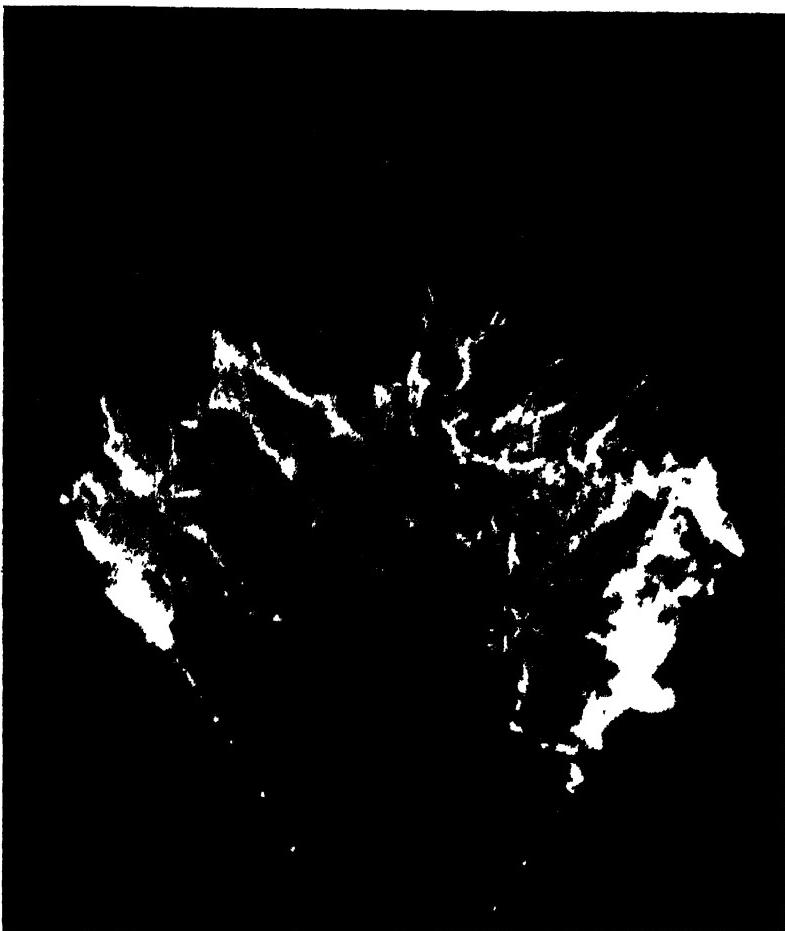


Abb. 169.

Die Gase verlassen den Ofen mit einer Konzentration von rund 1,5 % NO. Die Ausbeute beträgt im Mittel 60 g HNO₃ pro Kilowattstunde bei Behandlung von Luft, sie kann bei Zusatz von Sauerstoff auf 72—75 g gesteigert werden. Der Leistungsfaktor der Öfen wird mit 6,7 (an den Generatoren der Zentrale gemessen), mit 0,98 an den Elektroden gemessen, angegeben.

Betriebsstörungen kommen fast nur bei schlechter Führung vor, sie werden allenfalls durch Kurzschlüsse infolge Versagens der Wasserkühlung.

Undichtigkeiten der Leitungen oder Elektroden, infolge unzureichender Lufteinfuhrung in einen Ofen und dadurch verursachter Überhitzung der Elektroden usw. herbeigefuhrt. Derartige Störungen durch Fehler in der Bedienung können zur Folge haben, daß sich die Ofenwände (deren Temperatur normalerweise kaum über 500 Grad steigt) mit einer leitenden Schicht bedecken, oder gar stellenweise verschlacken und dadurch Kurzschlüsse herbeiführen.

Von den Sillwerken wird die Anlage in Patsch mit der ganzen überschüssigen elektrischen Energie gespeist, welche diese zur Verfugung haben. Da sie über ca. 10 000 Kilowatt disponieren von welchen 1000—2000 zur Beleuchtung Innsbrucks und für verschiedene andre Zwecke verbraucht werden, erhält die Anlage etwa 8000 Kilowatt und betreibt damit 15—18 Öfen gleichzeitig.

Außer der Fabrik in Patsch, welche seit 1908 in Betrieb steht, wurden noch drei Fabriken in Legnano (unweit von Mailand), in La Roche de Ramé (Sudfrankreich) von der französischen Gesellschaft „L'Azote Français“ und zu Great Falls (U.S.A.) errichtet, deren jede etwa ebenso groß ist, wie die Patscher Anlage. Die Einheiten, welche in Patsch nur auf 500 Kilowatt gehalten wurden, um eine leichte Anpassung an die Energieschwankungen usw. zu gestatten, konnten bis auf 2500 Kilowatt und darüber durch entsprechende Vergroßerung der Flamme usf. erhöht werden.

β) Ofen von Wielgolski.

Die Vereinigten Staaten von Nordamerika, welche mit größeren Versuchen der Herstellung von Luftsalpeter allen anderen seinerzeit voraus gegangen waren, blieben nach Einstellung des Betriebes der Atmospheric Products Co. lange Zeit auf diesem Gebiete untätig, während in Europa große industrielle Anlagen für diese Zwecke errichtet wurden. Erst 1912 stellte die Southern Electrochemical Co einige Pauling-Ofen auf und ging 1915 an die Errichtung einer Anlage in Great-Falls (Carolina), welche 4 Tonnen täglich erzeugen sollte, die aber nicht ganz ausgebaut wurde. Die DuPont Co., welche die Einführung des Birkeland-Eyde-Verfahrens ins Auge faßte führte ihren Plan nicht aus, und so überraschte es, daß die American Nitrogen-Products Co 1917 gemeinschaftlich mit der Norway Pacific Constructions & Drydock Co. daranging, eine Anlage nach dem Verfahren Wielgolskis einzurichten, welches in Europa kaum bekannt war.

Wielgolski hat zwei Ofentypen konstruiert, deren eine¹⁾ eine Abänderung aber kaum eine Verbesserung des Pauling-Ofens vorstellt, während die andere doch neue konstruktive Elemente aufweist, welche denjenigen ahneln, die Siebner und die Nitrum-A.-G. in etwas anderer Form zur Ausführung brachten (s. u.). Die erste dieser Konstruktionen verwendet Elektroden der Form der Hornerblitzableiter, sucht aber die Flamme dadurch zu vergroßern, daß die einzelnen Elektrodenäste verlängert und in Kanäle untergebracht werden, durch welche der Gasstrom die Flamme, den Elektrodenast entlang blasen und ausziehen soll.

Die andre Konstruktion nimmt mehr Interesse in Anspruch, ihren Angel punkt bildet wieder die Vergroßerung der Lichtbögen durch den Gasstrom,

¹⁾ D.R.P. 270 758 (1913) U.S.A. Pat. 1 028 519.

der aber diesmal eine stabile Flammenscheibe erzeugen soll. Diese Konstruktion wird deshalb im nächsten Abschnitt besprochen.

3. Öfen mit ständig brennendem Lichtbogen.

a) Der Schonherr-Ofen der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.

Obgleich mannigfache, im vorhergehenden S. 215 ff. dargelegte Überlegungen dazu führten, anzunehmen, daß es zur Erzielung guter Ausbeuten vorteilhaft, ja wesentlich sein durfte, mit künstlich abgerissenen und selbsttätig immer neu entzündeten Lichtbögen zu arbeiten und obgleich die ersten mit ruhig brennenden Bögen ausgeführten Versuche M c. Dougall und Howles (S. 218 Abb. 145) nicht gerade ermutigend gewesen waren, sind doch die Bemühungen auch nach dieser Richtung von mehreren Seiten verfolgt und schließlich von Erfolg gekrönt worden. Brode hatte dargetan, daß die schädlichen Zonen II und III (s. S. 220) bei der Vergrößerung eines zwischen im Wesen wagrechten Elektroden gebildeten Bogens wachsen und steigende Mengen des Produktes, welches in der Zone I erzeugt wird, wieder zerstören. Danach erschien es wenig Aussicht zu haben mit größeren Energiemengen in solchen Bogen arbeiten zu können. Die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron ließ sich dadurch nicht abschrecken und führte eine Anordnung aus¹⁾, mit welcher es ihr tatsächlich gelang, lange stabile horizontale Lichtbögen herzustellen. Sie erreichte dies, indem sie aus einer Serie von Spalten, die jalouseartig den unteren Abschluß einer Gaskammer bilden, Luft unter Druck und unter einem sehr spitzen Winkel von oben gegen den Lichtbogen austreten ließ. Dieser Luftstrom hinderte den Bogen aufzusteigen, wie er es sonst unter der Wirkung der hochziehenden heißen Gase tut. Die den Bogen entlang streichenden Gase vermochten ihn bei richtiger Anpassung der Maße und Stromungsgeschwindigkeiten zu stabilisieren, und sie verringerten die Ausdehnung der schädlichen Zonen II und III. Der Ofen soll einige Zeit hindurch dauernd in Benutzung gestanden sein, über die Resultate ist nichts bekannt geworden; da der Betrieb aber bald aufgegeben wurde, durften sie doch nicht befriedigt haben.

Dauernden Erfolg erzielte man erst mit vertikalen Lichtbögen, mit deren Hilfe Schonherr und sein Mitarbeiter Heßberger, denen die Mittel der Badischen Anilinfabrik zur Verfügung standen, eine der schonsten Ofentypen geschaffen haben.

Im Jahre 1905 nahmen sie die Versuche auf. Sie stellten bald fest, daß es kaum gelingt, größere Luftmengen quer durch einen Lichtbogen hindurchzuführen. Abgesehen davon, daß solche quer gerichtete Gasstrome den Lichtbogen leicht ausblasen bzw. abreißen, gelangt nur eine ganz geringe Gasmenge dabei mit den heißesten Zonen des Bogens in Berührung, der überwiegende Teil bleibt fern vom Bereich der Entladung. Hingegen wurde beobachtet, daß hohe Stickoxydkonzentrationen zu erhalten sind, wenn man die Gase an einen ruhig brennenden Bogen entlang führt. Grau und Russ, welche nur wenig später, unabhängig von Schonherr, ähnliche Versuche ausführten, machten dieselbe Erfahrung (s. S. 220 ff.), sie arbeiteten mit Lichtbögen von weniger als einem Dezimeter Länge, welche sie in einer

¹⁾ D. R. P. 228 422, 234 591, 235 429.

ziemlich engen Glasröhre erzeugten und fanden sie unter diesen Bedingungen stabil. Für technische Zwecke muß man aber lange Bogen herzustellen trachten und sie in metallisch leitenden Rohren zu bilden suchen, weil die Verwendung nichtleitender Rohre technisch mit großen Unbequemlichkeiten verbunden. Schon h e r r gelang es nun tatsächlich mehrere Meter lange Lichtbögen von großer Stabilität in einer Zylinderachse zu erzeugen¹⁾, als er die eingeführte Luft dadurch in eine schraubenförmige nach oben gerichtete Bewegung versetzte, daß er sie in tangentialer Richtung eintreten ließ. Im Bedarfsfalle wurde die Luft in mehreren, auf die Ofenhohe verteilten Teilströmen eingeleitet. Der Ofen erlangte dabei die Form eines gestreckten Zylinders, an dessen unterem Ende die eine stiftförmige Elektrode isoliert in Richtung der Achse eingeführt wird.

Man könnte erwarten, daß die Zündung eines langeren Lichtbogens, welcher achsial in einem langen Rohre zwischen zwei zentral angeordneten Elektroden brennen soll, erhebliche Schwierigkeiten bereiten würde. Dem ist aber in Wirklichkeit durchaus nicht so, der Lichtbogen läßt sich vielmehr relativ leicht und auf mannigfache Art herstellen. Meistens führt man die Zündung dadurch herbei, daß man den Zwischenraum zwischen der unteren Elektrode und der leitenden Zylinderwand durch einen Leiter, dem „Zündhebel“ soweit überbrückt, daß die Entladung durchschlägt. Sobald dies geschehen ist klettert der Lichtbogen (dessen Fußende in der Elektrode bleibt), die Rohrwand, dem Zuge des heißen Gases folgend, hinauf, bis er endlich oben in die Gegenelektrode mündet. Nun löst er sich vollends von der Wand und brennt in der Achse des Rohres ruhig weiter.

In analoger Weise könnte man die erste Zündung durch einen überschlagenden Funken auslösen, oder indem man durch eine Öffnung in der Rohrwand eine Stichflamme einführt, welche die Gase stark genug ionisiert (ein blinder Revolverschuß hat ähnliche Wirkung). Ein dünner Widerstandsdräht der sofort abschmilzt, ein feuchter Holzspan u. dgl. m. konnten allenfalls auch zur Überbrückung herangezogen werden, am praktischsten erwies es sich aber, einen Zündhebel in oben beschriebener Weise zu verwenden²⁾.

Der Ofen des Großbetriebes (s. schemat Abb. 173) ist dem Laboratoriumsofen ziemlich getreu nachgebildet worden. Er besteht aus 4 konzentrisch angeordneten Stahlrohren, deren äußerstes einen Durchmesser von etwa einem Meter hat, während das innerste, welches den eigentlichen Reaktionsraum bildet, nur einen Durchmesser von 15 cm aufweist.

Von unten her reicht in diesen engen Zylinder die sorgfältig isolierte Elektrode E, welche aus einem Eisenstift besteht, der von einem gekühlten Kupferkörper umfaßt wird, in welchem er sich verschieben läßt. Im Gebrauch überzieht sich das Eisen mit einer Schicht von Eisenmonoxyduloxyd, welches an der Oberfläche schmilzt, zum Teile im Dampfform übergeht und auch etwas zerstaubt. Ab und zu muß der Eisenstab deshalb nachgeschoben werden, seine Abnutzung soll aber eine so langsame sein, daß man ein und dieselbe

¹⁾ D. R. P. 201 279, 204 997, 212 051, 212 501, 229 292, 238 367, 238 368, 255 732,
265 413

²⁾ Schonherr. E.-T. Z. XXX p 365 (1909) Berthsen, Z f angew. Chem 1909
p 1167

Elektrode bis zu einem Vierteljahr benützen kann. Nach dieser Zeit läßt sie sich ohne Schwierigkeit auswechseln. Trotzdem hat die Badische Anilin- und Soda-Fabrik später eine andre wassergekühlte Elektrodenform unter Patentschutz gestellt¹⁾. Diese besteht aus den Rohren A und C (Abb. 170), welche einen Hohlraum einschließen, der durch ein drittes Rohr B in eine innere und äußere Ringkammer unterteilt wird. Durch den Stutzen D fließt Kühlwasser in die innere Ringkammer ein, gelangt über das Ende des Mittelrohrs B in die äußere Ringkammer und tritt bei E wieder aus.

Leitet man das Gas, wie sonst im schraubenförmigen Wirbel derart an der Elektrode vorbei, daß die Achse des Wirbels mit der Mittellinie der Elektrode zusammenfällt, so geht der Lichtbogen nicht mehr von der oberen Kante der Elektrode, sondern von der inneren Mantelfläche aus. Er wechselt dabei standig seinen Fußpunkt, wandert also auf dieser Fläche umher und bestreicht nach und nach einen großen Teil derselben. Durch das Schauglas G im Boden der Elektrode kann man dies bequem beobachten. Man kann die Bewegung des Bogens noch dadurch unterstützen, daß man durch die Hohlung der Elektrode Gas durch F einführt. Erfolgt diese Einführung einmal in schnellerem, einmal in langsamerem Strome, so wandert der Fußpunkt der Flamme höher oder tiefer, so daß man nach und nach die ganze Fläche in Benutzung nehmen und die Lebensdauer der Elektrode dadurch verlängern kann.

Das Einschalten erfolgt, wie bereits bemerkt durch den Zundhebel Z, durch dessen Anziehen ein massiver Eisenstab, welcher mit der inneren Rohrwand in Verbindung steht, der Elektrode soweit genähert wird, daß ein zündender Funke überspringt. Die mit 50—100 mm Wasserdruck eingeblasene Luft zieht den Funken zur Flamme aus und treibt diese hoch, bis sie in K endet. Mit Ausnahme der Elektrode E ist das ganze Ofengehäuse geerdet, diese Art des Zündens kann deshalb ohne jede Gefahr vollzogen werden. Der Gasstrom tritt in Nähe der unteren Elektrode ein und umspielt sie durch zahlreiche Öffnungen, seine Starke kann durch Schieber S geregelt werden.

Die zwei konzentrischen Stahlrohre, welche die

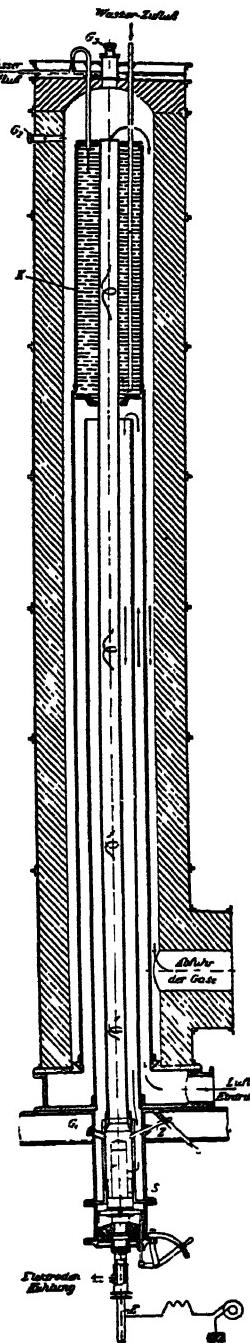


Abb. 170.

¹⁾ D. R. P. 238 368

innere Reaktionskammer zunächst umschließen, dienen dazu, das einströmende Gas im Sinne der Pfeile zu führen, um es vorzuwärmen, ehe es tangential in den Reaktionsraum an dessen unteren Ende tritt. Das obere Ende des Zylinders ist als Kühlkammer ausgebildet, welche etwa $\frac{1}{3}$ der ganzen Länge ausfüllt, als Gegenelektrode und dazu dient, die Ofengase abzuschrecken.

Wie der Fußpunkt wandert auch der Endpunkt der Flamme auf die Innenfläche eines Zylinders und verzögert dadurch den Verschleiß der Elektroden. Immerhin findet ein solcher auch an der wassergekühlten Gegenelektrode statt und nach längeren Betriebsperioden muß er dadurch behoben werden, daß man ein neues Innenrohr in K einwalzt. Das im Unterteile von K eingeführte Kuhlwasser wird dort oben in heißem Zustande abgezogen und zur Dampfbildung od. dgl. verwendet.

Die drei inneren konzentrischen Stahlrohre werden von dem außen vierten, mit Chamottesteinen ausgekleideten umschlossen, welcher dem Ofen als Mantel dient. Um das Innere des Ofens leichter zugänglich zu machen, wird seine Haube abnehmbar montiert. Schaugläser G^1 , G_3 gestatten es, den Ofengang von außen zu kontrollieren, durch das Schauglas G_3 sieht man das obere Ende der Flamme, dessen Endpunkt an der Innenwand von K wandert, auch der Endpunkt steigt je nach der Starke des Gasstromes und der Betriebsweise starker oder schwächer, so daß man auch hier eine größere Fläche sukzessive in Benutzung nehmen kann.

In großen technischen Öfen läßt man die Luft durch mehrere, übereinander befindliche Reihen tangential gehoberte Öffnungen eintreten, über welche ein verstellbarer Schieber gleitet. Man hat es dadurch in der Hand, Lichtbögen unter Anwendung derselben Luftmenge mehr oder weniger zu verlängern und also die gleichen Öfen mit ziemlich verschiedenen Energiemengen zu beladen.

Die ersten technischen Versuche wurden in Ludwigshafen mit 300 Kilowatt ausgeführt, dann wurden 1907 in einer größeren Versuchsanlage in Kristiansand drei 600 HP Öfen in Sternschaltung mit einer Phasenspannung von 4200 Volt betrieben. Ihre Lichtbögen waren 5 m lang. Später wurden 1000 pferdige Öfen mit 7 m langen Bogen gebaut, auch 2000-pferdige sollen erprobt worden sein.

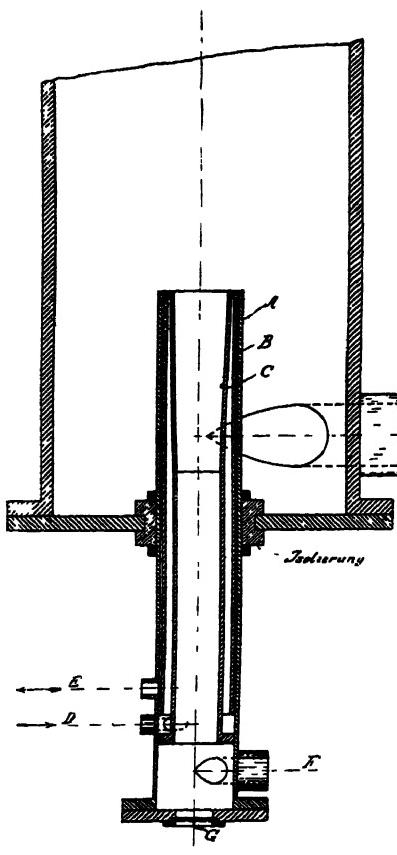


Abb 171

Die im Ofen selbst vorgewärmte Luft tritt mit etwa 500 Grad — höher kann man ihre Temperatur an Eisenwänden nicht gut steigern — in den Reaktionsraum ein, die Temperatur der Flamme ist nicht bekannt, sie durfte aber zwischen 2500 und 3000 Grad liegen, die Gase verlassen den Kuhler mit einer Temperatur von ca. 1200 Grad und sind knapp hinter dem Ofen nur mehr 850 Grad warm.

Durch einen 1000 pferdigen Ofen werden 1100 cbm Luft in der Stunde durchgeleitet, deren

Stickoxydkonzentration 1,7 % beträgt und gelegentlich bis auf 2 % steigt. Diese ist also

um ein wenig hoher als bei Birke land und Pauling, die Kilowatt-Ausbeute ist trotzdem eine mindestens ebensogute. Die höchste Konzentration stellt sich im Zentrum und an den Schichten, welche dem Lichtbogen unmittelbar anliegen. Das Absaugen der Gase aus diesen Zonen, das von anderer Seite vorgeschlagen wurde¹⁾

läßt sich aber im großen kaum durchführen.

Der Lichtbogen

(Abb. 175) brennt „ruhig wie eine Kerze“. Hier und da kommt aber doch vor, daß er abreißt und dann muß er mittels des Zundhebels wieder hergestellt werden, was nicht ohne starke Stromstoße abgeht.

Den Bogen Birke land und Pauling ungleich, die infolge steten Abreißens und steter Neubildung laut knallen und knattern, brennt der lange Lichtbogen Schon h e r r s fast gerauschlos, die Stromspannungskurve verläuft eben auch ganz anders. Dies wird durch Abb. 176 (S. 252) versinnlicht,

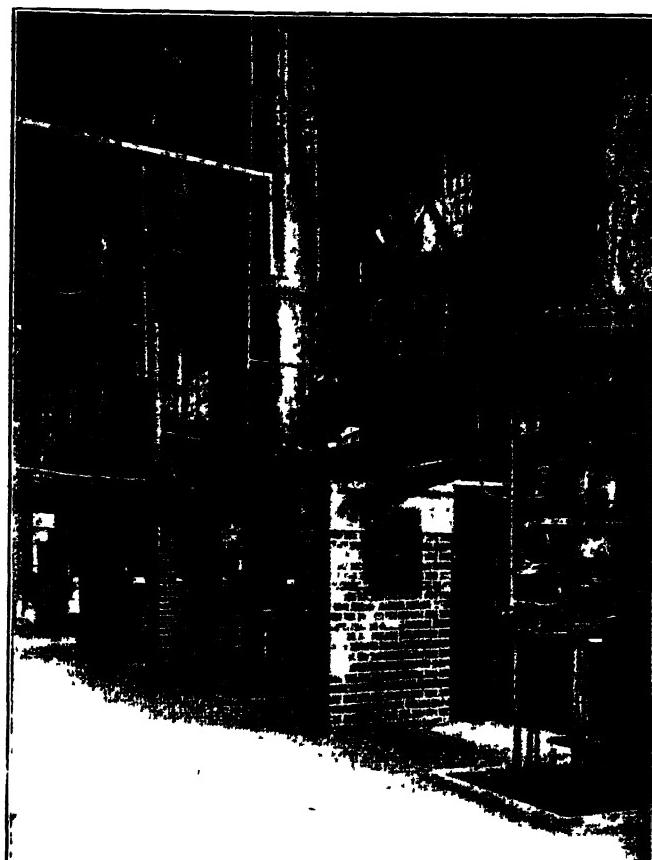


Abb. 172

¹⁾ Spitzer (Grau und Russ). D R P 210 324 (1906)

welche das Oszillogramm vom Schönherr-Ofen in *a* darstellt, während das Oszillogramm des Birkeland-Ofens in *c* gezeichnet ist, zum Vergleiche wird in *b* noch die Spannungskurve einer Bogenlampe wiedergegeben.

Während das Abreißen des Bogens in *c* deutlich zum Ausdrucke kommt, weist die Kurve *a* nahezu sinusformigen Verlauf auf.

Dieses ruhige, nur mit ganz geringen Stromschwankungen verbundene Brennen des Bogens ermöglicht es, den Beruhigungs widerstand entsprechend klein zu halten und dadurch steigt der elektrische Leistungsfaktor. Er wird zu 0,92—0,96 angegeben.

Über die Wärmeausnutzung sagt Schönherr (l. c.) aus, daß etwa 40 % der Energie in Form heißen Wassers, 30 % bei der Dampfbildung in Kesseln wieder erhalten werden, 10 % vom Kühlwasser aufgenommen werden, 3 % im Lichtbogen chemisch zur Wirkung kommen und 17 % durch Strahlung usw. verloren gehen.

Gewiß nimmt der Schönherr-

Ofen einen hohen Rang ein, aber für den Großbetrieb scheint der Birkeland-Ofen doch vorteilhafter zu arbeiten, anders wäre es nicht zu verstehen, daß beim Ausbau des Ryukanwerkes nur Birkeland-Ofen aufgestellt wurden, daß nach neuerem Vernehmen die Schönherr-Anlage sogar stillgelegt worden sein soll, obgleich die Badische Anilin- und Soda-Fabrik (welche bereits 1907 bis 1911 an der Norsk Hydro interessiert war) mit der Norsk Hydro einen Vertrag für den gemeinsamen Ausbau dieses Werkes geschlossen hat. Wahrscheinlich verursacht die Zündung abgerissener Bogen infolge der Stromstoße, das

Abb 173.



Abreißen der Bogen selbst infolge der Störungen, welche damit verbunden sind doch gewisse Schwierigkeiten, die beim Betriebe der Birkeland-Öfen nicht vorkommen und anscheinend die etwas höhere Leistung des Schönherr-Otens nicht ausgleichen. Auch ist die Energie-Kapazität des letzteren eine viel kleinere; denn über 1000 Kilowatt scheint man in Öfen, welche für dauernde Erzeugung gedient haben nicht hinausgegangen zu sein, während

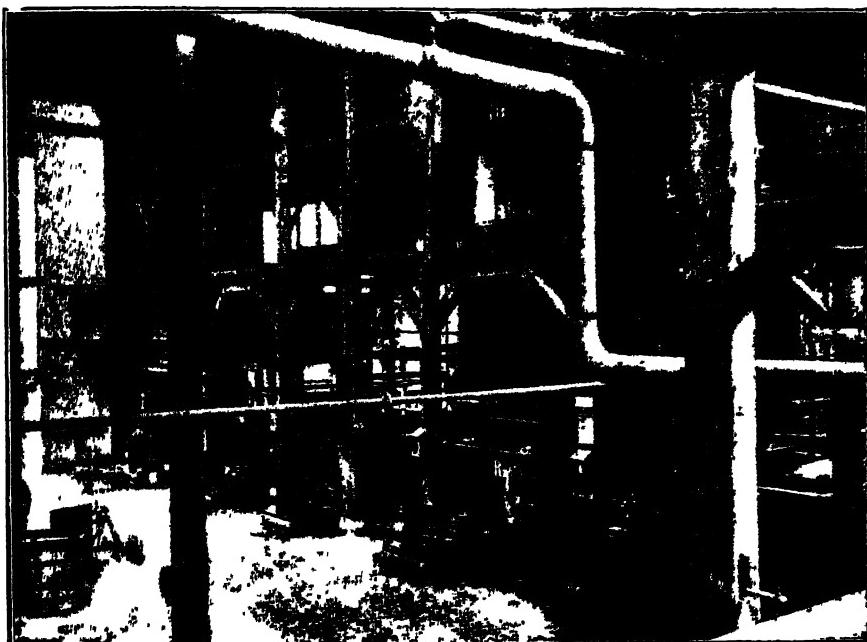


Abb. 174

die Birkeland-Öfen leicht auf eine Kapazität von 4000 K.W. gebracht werden können und kompakter sind

β) Der Ofen der Nitrum A-G

Die Versuche Griesheim-Elektrons hatten gezeigt, daß es auch bei Anwendung horizontaler Lichtbögen gelingen kann, gute Ausbeute zu erhalten, auch Schönherr hob (l.c.) hervor, daß die vertikale Anordnung des Lichtbogens nicht das Wesentliche sei, sondern die Bildung von Luftwirbeln um die Flamme und daß man diese auch horizontal, oder selbst nach unten, oder auch in Form eines Knies brennen lassen kann. Es war aber weder den Bemühungen Griesheim-Elektrons noch denen anderer Konstrukteure, gelungen, damit eine brauchbare Ofentypen zu schaffen, oder es waren die Versuche wenigstens nicht bis zur Erreichung dieses Ziels fortgesetzt worden. Erst aus den gemeinsamen Bestrebungen der A.E.-G., der Elektrochemischen Werke Bitterfeld, F. Rothe und Werner Siebert,

welcher die Leitung der Versuche übernahm ist ein technisch brauchbarer Ofen hervorgegangen¹⁾, welcher zuerst von der Nitrum A.-G. (Zurich) in Bodo (Schweiz) fabriksmäßig betrieben wurde

Der Grundgedanke, welcher ihre Konstruktionen charakterisiert, ist demjenigen Schonherrs sehr verwandt, wie dieser, gipfelt er darin, den Flammenbogen durch eine Luftstromung, welche dadurch hergestellt wird, daß man das Gas in tangentieller Richtung am Rande des Ofenraumes einführt in steter Rotation um eine Vertikalachse zu erhalten. Nur wird der Lichtbogen mittels Drehstrom zwischen drei peripherisch angeordneten und in einer Ebene liegenden Elektroden erzeugt, so daß man statt eines langen aufrechten Lichtbogens eine liegende elektrische Flammenscheibe erhält. Den bewegten Gasen sucht man eine etwa spiralformige Bahn vorzuschreiben und führt sie an einer oder beiden Seiten der Flammenscheibe vorbei, ohne diese zu durchbrechen. Die Arbeitsverhältnisse sind also denen im Schonherr-Ofen ganz analog, die Ähnlichkeit erstreckt sich aber auch noch auf die Abschreckung welche, wie beim Schonherr-Ofen dadurch erfolgt, daß die behandelten Gase durch ein wassergekühltes Rohr

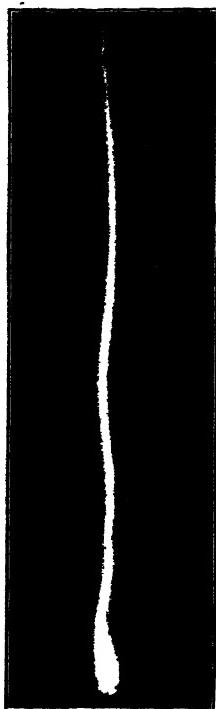


Abb. 175.

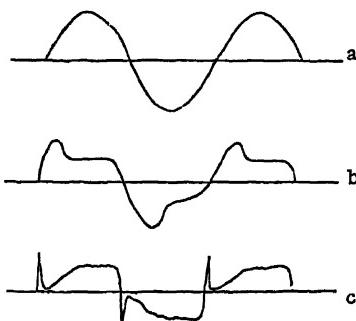


Abb. 176.

geleitet werden, nur daß dieses Rohr nicht gleichzeitig als Elektrode dient, sondern nach dem Beispiele Nernsts (siehe S 211) so eng wie möglich, als „technische Cappillare“ gehalten ist²⁾.

Kommt bei diesem Ofen somit auch kaum ein neuer erfundenerischer Gedanke zur Ausführung, so muß die Konstruktion, welche er schließlich erlangt hat doch als einfach, durchaus geschickt und glücklich bezeichnet werden

Durch einen zylinderförmigen Eisenblechkessel *o*, der mit feuerfesten Steinen ausgemauert ist, sind drei wassergekühlte Elektroden *E* in je 120 Grad Abstand, voneinander etwa in mittlerer Höhe des Ofens in radialer Richtung isoliert eingeführt. Ihre verstarkten Eisenköpfe lassen sich einander so weit nähern, daß ein Lichtbogen zwischen ihnen hergestellt werden kann, welcher sich durch Auseinanderziehen der Elektroden und durch die Wirkung

¹⁾ Elektrochemische Werke G m b H in Berlin D R P 206 948, 259 815,
268 410, 316 349, Dieselben und F Rothe D R P 266 117

Nitrum A.-G D R P 376 286, 388 718, 374 225

Nitrum A.-G D R P 388 718 (1922)

²⁾ Nitrum A.-G D. R. P. 316 349

des Gaswirbels, welches das durch die drei Dusen *L* eingeblasene Gasgemisch erzeugt zu einer

Flammenscheibe oder einer glühenden Linse erweitert. Die eingeführten Gase — es wird ein Gemisch gleicher Volumteile Sauerstoff und Stickstoff verarbeitet — streichen zunächst an der inneren Ofenwand entlang und schützen sie vor zu weitgehender Erhitzung, nahern sich dann in spiralförmiger Bewegung der Flamme, welche sie bespulen und an der heißesten Stelle (auf der Abb. 178 oben, in der technischen Ausführung, s. Abb. 179 unten) in der

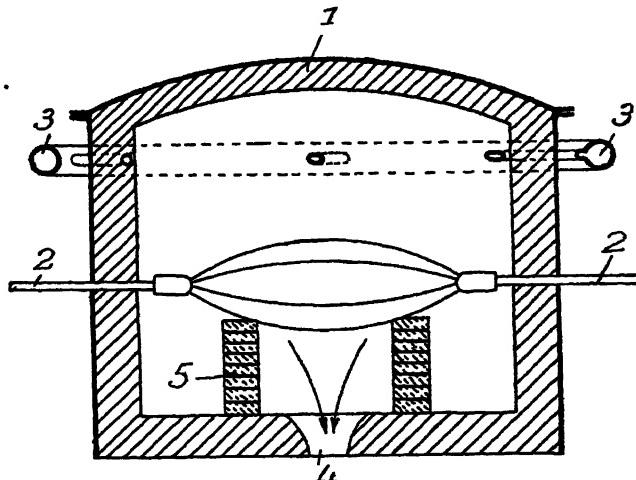


Abb. 177.

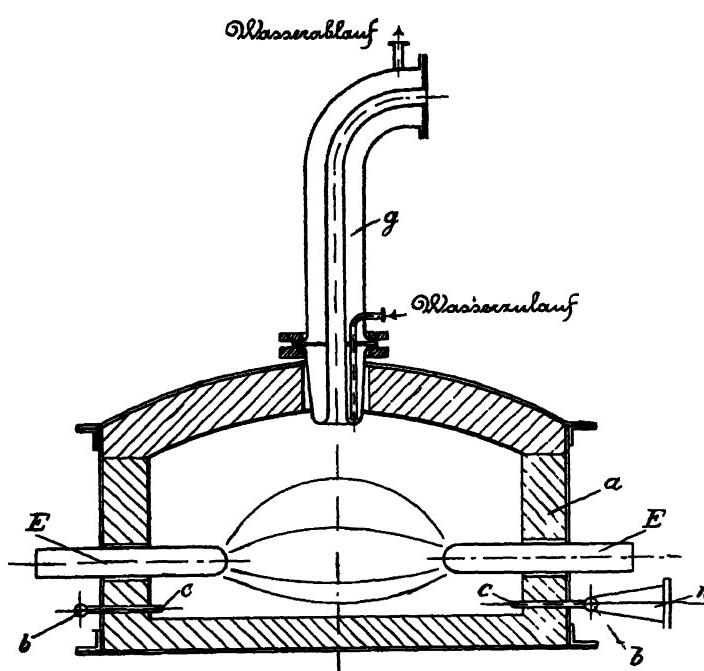


Abb. 178.

Mitte verlassen, um durch ein doppelwandiges, gekühltes Rohr A, die „technische Kapillare“ gepreßt zu werden, welche sie mit einer Geschwindigkeit von mehreren hundert Metern in der Sekunde durchströmen.



Abb 179

Die Öfen haben bei 1000 Kilowatt einen Durchmesser von rund 2 m bei 1 m Höhe, bei 3000 Kilowatt einen Durchmesser von 4 m bei 2,5 m Höhe, sie können also für große Energieaufnahme gebaut werden und sind ungefähr ebenso kompendiös, wie die Birkeland-Öfen. Zur Stabilisierung des Lichtbogens werden¹⁾ Säulen 5 (Abb. 177) aus beliebigem feuerfesten Material in der Weise eingebaut, daß ihre Spitzen in die Zone der heißen Gase hineinreichen. Durch deren Ergluhen werden die vorbeistromenden Gase ionisiert und bewahren eine hinreichende Leitfähigkeit, daß der Lichtbogen tagelang

¹⁾ Nitrum A.-G. D.R.P. 388 718 (1922).

in Betrieb erhalten werden kann, ohne abzureißen bzw. zu erlöschen. Durch diese Einrichtung wird es auch möglich, den inneren Ofenraum weiter zu halten, was mit Rücksicht auf den allgemeinen Verlauf des Prozesses, die Ausbeute und auf die Haltbarkeit des Ofens von günstigem Einfluß ist. Auch wird ein Überspringen des Lichtbogens auf das ihn umgebende Mauerwerk, welches zur raschen Zerstörung desselben führte und den Ofen unbrauchbar machte, wesentlich erschwert, wenn man die Wände weiter auseinanderrückt und durch eine dickere Gasschicht besser vor Überhitzungen schützt.

Zur Herstellung der Elektroden wird auch dem D. R. P. 374 225 (1922) der N i t r u m A.-G. reines Eisen verwendet, welches am besten im Elektrostahlofen hergestellt wird. Mit seiner Verwendung soll eine Steigerung der Ausbeute verbunden sein. Bei gleichem Stromverbrauch und gleichen Luftpengen soll die Konzentration des Stickoxydes bei Verwendung solcher Elektroden von 1,5 % auf etwa 2 % steigen. Außerdem soll der höhere Schmelzpunkt dieses reinen Eisens den Vorteil aufweisen, daß es viel langsamer abgenutzt wird. Der maximale Kohlenstoffgehalt den die Elektrode ohne Beeinträchtigung der Ausbeute bezitzen darf, wird zu 0,1 % angegeben. Zuschlage von Schwermetallen, wie sie im technischen Elektrostahl vorkommen, sollen nicht schädlich sein.

Den empfindlichsten Teil des Ofens bildet die technische Kapillare, welche besonders leicht an der Eintrittsstelle der heißen Gase ausbrennt und einem schnellen und starken Verschleiß unterliegt, obgleich es an und für sich vorteilhaft ist, daß sie dort angeordnet ist, wo der Nullpunkt des elektrischen Stromes vorhanden ist. Nach langwierigen Versuchen soll es aber gelungen sein, diese nicht unerhebliche Schwierigkeit soweit zu überwinden, daß der Ofen genügend Betriebssicherheit erlangt.

Die Gase werden in standiger Zirkulation gehalten. Nach Überführen des Stickoxydes in Dioxyd in üblicher Weise wird letzteres in Form von Tetroxyd durch Abkühlung auf — 70 Grad abgeschieden und der Gasrest wird dem Ofen nach Ergänzung seines Volumens durch ein Gemisch gleicher Volumteile Stickstoff und Sauerstoff wieder zugeführt (Auf diese Weise muß allerdings der Gehalt an Edelgasen standig steigen, wenn man nicht periodisch Gaspartien abzieht) Durch die Verwendung sauerstoffreicherer Gasgemisches kann die Ausbeute und die Konzentration der nitrosen Gase wie in anderen Ofen um ca. 20—25 % erhöht werden. Die N i t r u m A.-G. soll denn auch, wie es heißt, 3—5,5 %iges Gas mit Ausbeuten erhalten, welche in gunstigen Fällen bis auf 90 g HNO₃ pro Kilowattstunde steigen sollen.

Der Ofen gelangte zuerst in der Anlage in B o d i o versuchsweise zur Anwendung, welche dann für die Verwertung von 9000 Kilowatt erweitert wurde, eine zweite Anlage ist in R h i n a (Baden) von der E l e k t r o N i t r u m A.-G. mit 13000 Kilowatt, eine dritte in Z s c h o r n e w i t z mit 33 000 Kilowatt eingerichtet worden. Es verlautet, daß der Ofen sehr betriebssicher geworden ist und daß mehrere Aggregate bereits eine mehr wie 10jährige Benutzung ohne umfangreiche Reparaturen durchgehalten haben. (Vgl. hierzu freilich S. 271.)

v) Ofen von Wiegolaski.

In dem schon S. 244 erwähnten Ofen von Wiegolaski¹⁾ wird der Lichtbogen in einem dosenförmigen Entladungsraum durchgeführt, deren Form durch die schematische Abb. 181 veranschaulicht wird. An der Peripherie des Raumes R werden Gasstrome bei α in tangentieller Richtung eingeblasen (wie dies zuerst von Schonherr zur Anwendung gebracht worden ist). Als Elektroden dienen einerseits die Gefäßwand O , welche geerdet ist, andererseits die von O isoliert angebrachte Elektrode P . Innerhalb dieser Elektrode ist entweder ein Hohlraum oder ein isolierter Körper J angeordnet. Der Lichtbogen, welcher zwischen O und P auftritt wird in Richtung der stromenden Luft nach der zentralen Austrittsoffnung verlangert, dabei auch im Kreise herumgetrieben, so daß seine Enden einerseits auf P andererseits auf O kreisen. Man kann ihm deshalb leicht eine spiralförmige Form erteilen, wie dies auf Abb 181 veranschaulicht wird, nach welcher der Lichtbogen an der Peripherie entsteht (die Einlaßdusen für das Gas dienen gleichzeitig als Elektroden oder nehmen solche auf) und sich zur spiralförmigen Elektrode α zieht, welche dazu dient den anderen Endpunkt des Bogens gegen das Zentrum hinzuleiten, wo die spiralförmige Elektrode

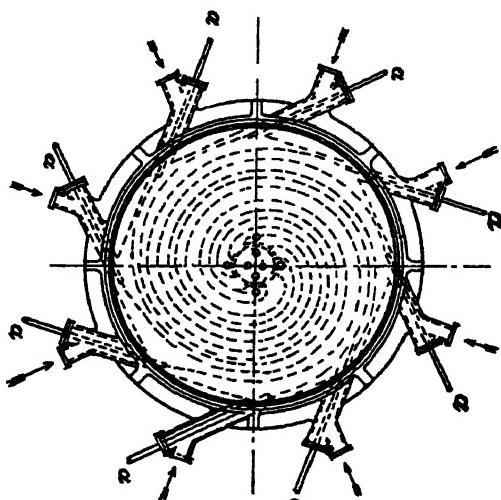


Abb. 180.

und der innere Endpunkt des Lichtbogens zum Stehen kommt bzw auf dem inneren Ring kreist.

Die an der Peripherie angeordneten, vorzugsweise in den Gaszuführungsdusen angebrachten Elektroden sind entweder so geformt, daß sie sich den gegenüberliegenden Elektroden an irgend einer Stelle so weit nähern, daß der Lichtbogen von selbst wieder von einer Elektrode zur andern überspringt, sobald er aus irgend einem Grunde abreissen sollte, oder es wird eine eigene automatisch wirkende Vorrichtung, in welcher eine Federkraft und ein Elektromagnet wirksam sind benutzt, um die Annäherung der Elektroden im Moment der Stromunterbrechung herbeizuführen und die Elektroden wieder voneinander zu entfernen, sobald der Strom wieder durch den Ofen fließt.

Wenngleich auf Grund dieses Konstruktionsprinzipes ein technisch brauchbarer Ofen ausgebildet worden ist, welcher ab 1918 zur Herstellung von Salpetersäure dienen soll (1918 betrug die Produktion der genannten Anlage dem Vernehmen nach, rund 1000 Tonnen), scheint diese Ofentypen dem Pauling-Ofen einerseits, dem Ofen der Nitrum A-G anderer-

¹⁾ U. S. A. Pat 1 054 886, 1 061 892. D. R. P. 258 052 (1910).

seits doch unterlegen zu sein, welche beide einfacher, betriebssicherer und übersichtlicher auch eleganter in der Bauweise sind.

C. Die weitere Verarbeitung der Ofengase.

1. Chemismus der Oxydation, Absorption usw.

Um aus den heißen verdunnten, stickoxydhältigen Ofengasen ein handelsfähiges Produkt zu erhalten, muß man dieselben zunächst abkuhlen, ihnen

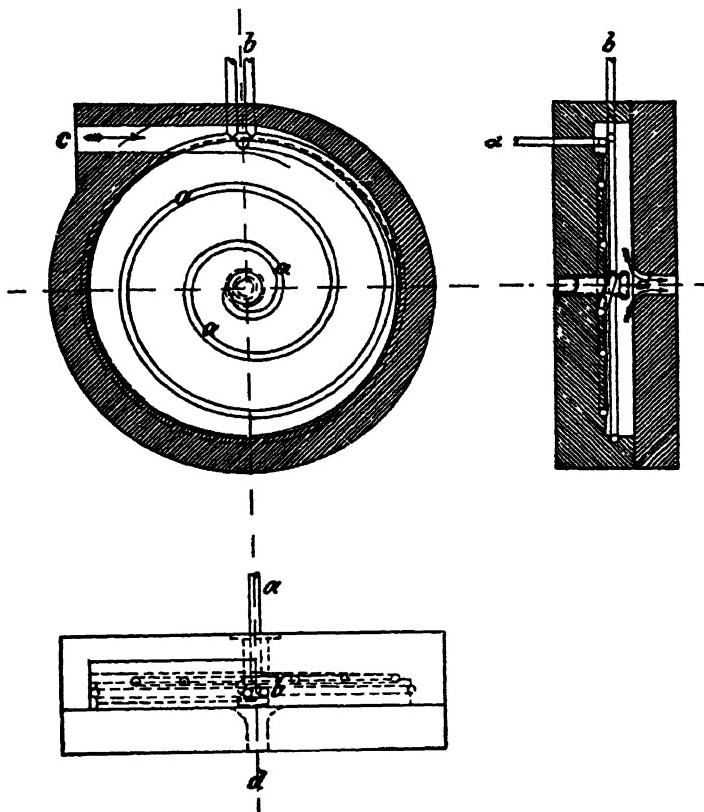
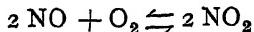


Abb. 181.

das Stickoxyd entziehen und in Salpetersäure, Nitrit oder Nitrat überführen.

Bei der Abkuhlung der, rund 1000 Grad heißen Gase, sucht man ihren Wärmeinhalt natürlich nach Möglichkeit auszunutzen, es gelingt aber nur einen Teil derselben für den Prozeß selbst (zum Eindampfen dünner Säuren usw.) nutzbar zu machen, der Rest wird für Dampfbildung verwertet.

Der Absorption des Stickoxyds muß eine Oxydation desselben zu Dioxyd nach



vorangehen. Diese Reaktion ist mit einer Volumverringerung verbunden und verläuft exotherm. Durch Druckerhöhung, sowohl, wie durch Temperaturniedrigung muß sich das Gleichgewicht zugunsten des NO_2 verschieben. Das Arbeiten unter erhöhtem Druck hat sich aber in der Praxis hierbei nicht eingeführt, die hohe Verdunstung der Gase läßt sie unrentabel erscheinen. Im übrigen ist die Reaktion eine solche dritter Ordnung¹⁾, welche nach der Geschwindigkeitsgleichung

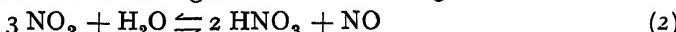
$$\frac{dx}{dt} = k [\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}]$$

verläuft Bodenstein, welcher die Geschwindigkeiten gemessen hat²⁾, ermittelte die Geschwindigkeitskonstanten

Temperatur	Geschw -Konstante fur Mole/ccm u. Minuten
0	$2,10 \cdot 10^6$
30	$1,69 \cdot 10^6$
60	$1,34 \cdot 10^6$
90	$1,08 \cdot 10^6$

Die Geschwindigkeit der Dioxydbildung nimmt also mit steigender Temperatur ab. Diese Ergebnis widerspricht der allgemeinen Regel und man sucht es dadurch erklärlich zu machen, daß man die intermediäre Bildung eines Zwischenproduktes, das nur bei tieferen Temperaturen beständig sei, annimmt, welches schneller reagiert, als das Ausgangsprodukt

Bringt man ein Gemisch von Stickstoffdioxyd mit Wasser in der Wärme zusammen, so bildet sich gemäß der Gleichung.



Salpetersäure unter Rückbildung von Stickoxyd Mit kaltem Wasser verläuft die Reaktion hingegen nach der Gleichung



Da aber die neben Salpetersäure entstehende salpetrige Säure sehr zerstreichlich ist, zerfällt sie in Stickoxyde



welche wieder in analoger Weise unter Salpetersäurebildung mit Wasser in Wechselwirkung treten

Das Stickstoffdioxyd polymerisiert sich ferner nach



zu Stickstofftetroxyd.

Während die Oxydation von Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd nicht sehr schnell vor sich geht, ist die Geschwindigkeit mit welcher sich das Gleich-

¹⁾ Über die etwas abweichende Ansicht Raschigs, die aber überholt sein durfte, cf Z f angew Chem XVII 1398, 1777 (1904) XIX 807, 857, 881 (1906) XX 694, 1713 (1907) XVIII 67, 281

²⁾ Zeitschr f angew Chem 1909, 1153, 1918, 145, 247.

gewicht zwischen Stickstoffdioxyd und Stickstofftetroxyd einstellt, außerordentlich groß. Über 150 Grad ist die Dissoziation der Doppelmoleküle fast vollständig, bei 64 Grad hat sich aber das Gleichgewicht soweit zugunsten der Doppelmoleküle verschoben, daß nur die Hälfte des Produktes noch als rotbraunes Dioxyd, die andre Hälfte bereits in Form der farblosen Doppelverbindung vorliegt, unter 64 Grad herrscht die Doppelverbindung vor und bei 0 Grad ist nahezu alles Dioxyd bereits in diese übergegangen, welche bei 9 Grad farblose Krystalle bildet.

Auch das Tetroxyd reagiert mit Wasser nach:



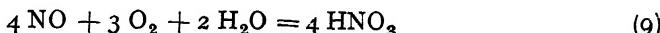
Nach Untersuchungen von Förster, Burckhardt und Frick¹⁾ wird bei der Einwirkung nitroser Gase auf Wasser primär wesentlich Tetroxyd in Wasser gelöst und diese Reaktion durfte die vorherrschende sein.

Die Verhältnisse werden noch dadurch verwickelt, daß Stickoxyd mit Stickstoffdioxyd nach.



zu Trioxyd (oder Sesquioxid) zusammentritt. Obwohl nach Dampfdichtemessungen nur unerhebliche Mengen dieses Körpers in das Gleichgewicht eingehen, reagiert ein Stickstoffdioxyd-Stickoxyd-Gemisch bei Vorhandensein gleicher Anteile beider Komponenten stets wie Trioxyd. Auf Grund der Untersuchungen von Le Blanc²⁾ und Förster³⁾ erklärt sich dies wohl durch die Reaktionsfähigkeit dieses Stoffes und die schnelle Einstellung des Gleichgewichtes zwischen diesen drei Oxyden.

Nun sind sowohl NO, wie NO_2 , N_2O_3 und N_2O_4 in Salpetersäure löslich, in so hoherem Grade, je konzentrierter die Salpetersäure ist und dies hat zur Folge, daß der wirkliche Verlauf der Reaktionen, welche durch die Bruttotformel.



ausgedrückt wird, einen recht komplizierten Weg geht, und nicht bis zu hochkonzentrierter Salpetersäure führt, sondern, bei der Absorption etwa einprozentiger Stickoxydgase, wie sie der elektrische Ofen liefert, in der Regel nur bis zu etwa 30 %iger Saure (bei der Absorption der, etwa 70%igen Stickoxydgase, welche man bei der katalytischen Verbrennung des Ammoniaks gewinnt bis zu höchstens 50 %iger Saure). Zwischen den nitrosen Gasen und der gebildeten Saure stellt sich eben ein Gleichgewicht ein, welches sich mit Erhöhung der Stickoxydkonzentration zugunsten der Salpetersäure verschiebt. Praktisch erreicht man dieses Gleichgewicht freilich nicht, weil die Vereinigung der nitrosen Gase mit Sauerstoff und Luft zu Salpetersäure nur dann schnell vor sich geht, solange die Konzentration der Salpetersäure niedrig bleibt, sich aber bei steigender Salpetersäurekonzentration so

¹⁾ Z f angew Chem 1920, 113 ff andere theoretische Untersuchungen cf Steinmetz, Chem Met Eng XXII 299, Burdick u Freed, J Amer. Soc XLI 428 Rideal, J Ind Eng Chem XII 531.

²⁾ Z f Elektrochemie XII 541 (1906)

³⁾ Z f angew Chem XXIII 2017 (1910)

weit verzögert¹⁾, daß man die Dauer der Einwirkung zu sehr ausdehnen und viel zu große Apparaturen verwenden mußte, um bis zum Gleichgewicht zu gelangen. Man begnügt sich daher lieber damit, etwas schwächere Säuren herzustellen und sie dann durch Eindampfen oder mittels Schwefelsäure zu konzentrieren.

Das Eindampfen führt allerdings auch nicht bis zu hochkonzentrierter, sondern nur bis zu einer Säure von 66—68 % HNO₃, weil bei dieser Konzentration Dampf und flüssige Phase dieselbe Zusammensetzung haben (Siedepunkt 122 Grad).

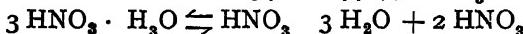
In noch konzentrierteren Säuren kommt außer den bisher aufgeführten auch noch das Gleichgewicht



in Betracht.

Bei der Behandlung der nitrosen Gase mit Wasser bzw. mit verdunnten Säuren spielen sich sämtliche Reaktionen 1—9 nebeneinander ab, wobei höhere Stickoxyd- bzw. -dioxyd und -tetroxydkonzentrationen und relativ niedere Temperatur, günstig sind. Die geloste salpetrige Säure (deren Gegenwart man an der grünlichen Farbung der Säure erkennt), hemmt den Fortschritt der Salpetersäurebildung, ihre Konzentration muß deshalb möglichst niedrig gehalten werden (z. B. durch Durchblasen von Luft bzw. von nitrosem Gas). Die Strömungsgeschwindigkeit der nitrosen Gase ist auf die erzielte Säurekonzentration von großem Einfluß, je größer dieselbe ist, desto mehr Stickoxyd wird zwar ceteris paribus in der gleichen Zeit absorbiert, aber desto tiefer sinkt die erreichbare Säurekonzentration, während man bei langsamem Gasstrome zwar konzentriertere Säure erhält, aber nur ein geringeres Quantum von Stickoxyden in solche überführt. Bei der Bildung konzentrierter Säure spielt auch die Menge Peroxyd eine Rolle, welche vom Gasstrom in Gasform wieder weggeführt wird.

Zu hohen Säurekonzentrationen kann man bei Anwendung überschüssigen Tetroxyds gelangen, welches auch die Geschwindigkeit des Umsatzes dadurch beschleunigt, daß es den beiden Hydraten der Salpetersäure, welche bei Säurekonzentrationen zwischen 54 und 77 % HNO₃ im Gleichgewichte



stehen, nicht nur Wasser unter Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure nach Gleichung (7) entzieht, sondern auch Salpetersäure daraus in eine zweite Phase überführt.

Salpetersäure und Stickstoffperoxyd sind nämlich nur oberhalb 54 Grad in allen Verhältnissen mischbar. Unterhalb dieser Temperatur bilden sich beim Vermengen genugender Mengen beider Verbindungen zwei Schichten, deren obere durch Tetroxyd gebildet wird, welches wasserfreie HNO₃ gelöst enthält, während die untere aus einer Lösung von Tetroxyd in Salpetersäure besteht. Durch die Aufnahme von HNO₃ wird der Siedepunkt des Tetroxyds

¹⁾ Klaudy führt die Verzögerung der Reaktion auf Hydratbildungen, also auf die raschere Abnahme des für den Umsatz erforderlichen verfügbaren Wassers zurück (Z f Elektrochemie XII 547). Küster und Kreemann erhielten beim Ausfrieren 77%iger HNO₃ ein Hydrat HNO₃ · H₂O, von 54%iger Säure ein Hydrat HNO₃ · 3 H₂O (Z f anorgan. Chem. XLI (1904))

(+ 22 Grad bei Atmospharendruck) soweit erhöht, daß die Lösung auch bei höheren Temperaturen flüssig bleibt. Die gegenseitige Löslichkeit beider Verbindungen ist nach Pascal und Garnier¹).

Löslichkeit von

Tetroxyd in wasserfreier HNO ₃	% NO	wasserfreier HNO ₃ in Tetroxyd	% HNO ₃
— 11 Grad	48	— 13,25 Grad	2,75
— 0,8 „	50	— 5 „	4,20
+ 15 „	55	+ 5 „	5,20
+ 20 „	55,7	+ 19,5 „	7,15
+ 35 „	62,5	+ 40 „	10
+ 50 „	70	+ 55 „	20
+ 56 „	77,5 ←→ + 56 „		22,5

Ein Wassergehalt der Säure drückt die Löslichkeit des Tetroxyds in derselben herab, in die (obere) Tetroxydschicht tritt praktisch nur wasserfreie HNO₃ über. Behandelt man also Salpetersäure mit soviel überschüssigem Tetroxyd, daß sich eine obere Schicht von Tetroxyd bilden kann, trennt beide Schichten undblast das überschüssige Tetroxyd ab, so hinterbleibt aus der oberen Schicht eine nahezu vollkommen wasserfreie Säure. Die Farbwärke Hochst²) bez. Moest und Nitrum A.-G.³) geben dafür folgendes Beispiel an:

15 Gew.-Teile 81 %iger Salpetersäure werden mit 30 Gew.-Teilen flüssigem Stickstoffperoxyd geschüttelt, es bilden sich zwei Schichten. Aus der oberen hinterbleibt nach dem Abblasen des überschüssigen Peroxydes eine Säure von 98—99 % HNO₃, aus der unteren eine solche mit nur 75 % HNO₃. Von den 15 % Säure werden somit 11,17 % in verdunntere Säure in die untere Schicht, 3,83 % (das sind nahezu 28 % der angewendeten Säure) in praktisch wasserfreie Säure überführt. Vom Wasser der ursprünglichen Säure verbleiben 97,89 % in der unteren Schicht und nur 2,11 % gehen in die Tetroxydschicht über.

Hingegen kommt man bei der Behandlung von Salpetersäure mit überschüssigem gasförmigen Peroxyd kaum über Konzentrationen von 80 % HNO₃ hinaus, weil bei Anwendung stromender Gase, die für die Ausnutzung des Peroxydes günstigsten Bedingungen: kleiner Sauerstoffüberschuß (um die Fortführung gasförmigen Tetroxyds aus der Säure hintanzuhalten) und kleine Strömungsgeschwindigkeit für die daneben erforderliche grundliche Durchmischung der Reaktionslösung mit Sauerstoff sehr ungünstig sind⁴).

Die Verarbeitung großer Mengen von dünner, auf hochkonzentrierte Salpetersäure ist ein Problem, welches erst im letzten Vierteljahrhundert große Bedeutung gewonnen hat. Vorher bildete es keine Schwierigkeiten, die geringen Mengen verdünnter Salpetersäure, welche bei deren Herstellung abfielen, zu verwenden. Erst die synthetischen Verfahren, welche

¹⁾ Bulletin s. c. Chum (4) XXV 315 (1919)

²⁾ D R P 296 908

³⁾ U S A Pat. 1 180 061

⁴⁾ Forster, Burchardt u. Fricke I. c.

verdunnte Saure in ungeheuren Mengen lieferten, sowie der (ganz besonders im Weltkrieg) gesteigerte Bedarf nach hochkonzentrierter Saure verlangten die Ausarbeitung von praktisch brauchbaren, im Großen ausfuhrbaren Methoden zur Bereitung starker Salpetersaure aus Dunnsaure

Bisher haben zwei Methoden zum Ziele geführt:

1. Die Anwendung von Schwetelsaure zur Konzentrierung verdunnter Salpetersaure, bei welcher man dampfformige Salpetersaure der wasserentziehenden Wirkung der Schwefelsäure aussetzt.

Dieses, von Pauling in die Salpetersaure-Hochkonzentrierung eingeführte Verfahren erfordert eine relativ einfache Apparatur und arbeitet seit der Überwindung mancher Schwierigkeiten, besonders solcher der Materiale sehr zufriedenstellend

2. Die, zuerst von Vietinghof-Schaeel¹⁾ angebaute „synthetische“ Methode der Bildung hochkonzentrierter Salpetersaure aus Stickstofftetroxyd, Sauerstoff und Wasser, bzw. der Behandlung wasseriger, synthetisch gewonnener Salpetersäure mit Peroxyd. Ihr Chemismus wurde im vorhergehenden dargelegt. Die Methode hatte erst erhebliche technische Schwierigkeiten zu überwinden. Sie erfordert eine kompliziertere Apparatur und die Anwendung tieferer Temperaturen und ist auch nicht gefahrlos, hat aber dennoch Bedeutung erlangt. Sie wird von den Hochster Farbwerken²⁾, der Norsk-Hydro-Elektrisk-Kvaelstofaktieselskab, der Nitrum A.-G. usw. angestrebt

Im folgenden werden nur die Durchführungsformen, welche besonders typisch sind und praktisch verwertet werden, in großen Zügen beschrieben. Hinsichtlich der vielen Abarten in der Durchführung der noch in Entwicklung befindlichen Verfahren und Apparate muß auf die Patentliteratur verwiesen werden³⁾

2. Praktische Ausführungsformen.

Praktisch erfolgt die Absorption der abgekuhlten nitrosen Gase fast ausnahmslos in Reaktionstürmen, welche mit Fullkörpern beschickt sind, um die Berührungsfläche Gas — Flüssigkeit zu vergroßern. Eine Reihe solcher Türme werden hintereinandergeschaltet und von den Otengasen und vom Wasser im Gegenstrom durchflossen. Davon abweichend will die Salpetersaure-Industrie-Gesellschaft⁴⁾ so verfahren, daß sie die nitrosen Gase bei einer bestimmten Temperatur mit Wasserdampf sättigt und hierauf einer Abkuhlung aussetzt, damit sich ein Teil des Wassers dabei in Form eines feinen Nebels abscheide, welcher dem Gase eine große Oberfläche darbietet. Die Verwendung von Fullkörpern soll dadurch entbehrlich gemacht und das Volum des Absorptionsturmes völlig ausgenutzt werden können.

Bei der Absorption durch Wasser gelingt es 97—98 % der nitrosen Gase in 30—40 %ige Salpetersaure überzuführen, der Rest wird durch kraftigere Absorptionsmittel gebunden. Ganz feine Saurenebel, welche sich aus sehr

¹⁾ D R P 225 706.

²⁾ D R P 249 328, 296 809

³⁾ cf z B Brauer, d'Ans Fortschritte

⁴⁾ D R P. 196 112, 205 018

verdunnten Restgasen bilden können, werden auch auf elektrostatischem Wege niedergeschlagen, z. B. in C o t r e l l - Apparaten.

Die Details der Prozedur, welche bei der Absorption befolgt wird, sind natürlich von Fabrik zu Fabrik verschieden, wie denn auch die Produkte verschieden sind, auf welche die einzelnen Werke arbeiten.

Zur Gewinnung von Salpetersaure sind große Reaktionsräume erforderlich, weil die Absorption im ganzen ziemlich langsam vor sich geht, man kann sie beschleunigen, wenn man sie bei Gegenwart alkalischer Erden, Soda oder dgl. durchführt, man gewinnt dabei Nitrit, welches durch Eindampfen und Auskristallisieren isoliert werden kann. Diese Gewinnung von Nitrit hat allerdings keinen sehr großen Umfang angenommen, weil diese Restgase (das sind die noch unabsorbiert gebliebenen, aus den letzten Absorptionstürmen entweichenden Anteile), ohnedies vielfach mit Soda absorbiert werden und dabei technisch reine Nitrite in größeren Qualitäten ergeben, als sie von der chemischen Industrie verbraucht werden. Nitrit ist immerhin ein gesuchter Hilfsstoff, welcher, wenn auch nicht in allzu großen Quantitäten für die Herstellung gewisser organischer Verbindungen gesucht ist und dessen Bereitung in reiner Form auf diesem Wege am einfachsten gelingt.

Bei der Absorption der nitrosen Gase in wässrigen Lösungen von Alkalien oder alkalischen Erden entsteht ein Gemisch von Nitrit und Nitrat. Nitrite lassen sich durch überschüssige Salpetersaure unter Abspaltung nitroser Gase in Nitrate umwandeln (in einer den Gleichungen 3—5 entsprechenden Reaktion). Führt man Gas und Absorptionsflüssigkeit einander auf hinreichend langem und genugende Berührungsflächen bietendem Wege im Gegenstrom entgegen, so kann man aus dem ersten Turme (in welchem das frische Gas eintritt und durch den die Flüssigkeit als letztes herabrieselt) praktisch reine Nitratlösung gewinnen, während im letzten Turme vorwiegend Nitrit gebildet wird.

Zu Nitraten kann man aber auch auf dem Umwege gelangen, die verdunnte bei der Absorption mit Wasser erhaltene Salpetersaure durch Alkalien, Erdalkalien oder deren Karbonate zu neutralisieren und die so erhaltenen Lösungen einzudampfen. Diese Methode ist diejenige welche die ausgehnteste Verwendung findet²⁾)

a) Arbeitsweise der Norsk-Hydro.

Zuerst in Notodden angewendet, wurde diese Arbeitsmethode dann in allen Birkeland-Anlagen adoptiert. In Notodden wurde die bei der wässrigen Absorption erhaltene ca 30%ige Saure fast ausschließlich durch Neutralisation mittels Kalkstein auf Kalksalpeter („Norge-Salpeter“) verarbeitet¹⁾). Dazu brachte man Kalkstein in Granitkufen mit der Saure zusammen, zog die Lauge nach Aufhören der Kohlensäureentwicklung ab

¹⁾ Das Eindampfen sucht Schlossing dadurch zu umgehen, daß er die nitrosen Gase bei höherer Temperatur in Gegenwart von Wasserdampf auf teste Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate der Alkalien oder Erdalkalien einwirken läßt um direkt festes Nitrat herzustellen, aus welchem sich konzentrierter Stickoxyde durch Erhitzung austreiben lassen. Besonders günstig soll die Behandlung von Magnesiumoxyd sein (D R P 210 167, 232 926 der Badischen Anilin-Sodafabrik).

²⁾ Die Badische Anilin-Sodafabrik will nach dem D R P 374 226 nitrose Gase bei Temperaturen unter 1200 auf festes Alkalikarbonat einwirken lassen.

nd dampfte sie auf ca. 80 % ein, ließ sie dann durch Abkuhlung (bei Anwendung maschineller Vorrichtungen vorzugsweise in Blattform) erstarren, ranulierte und verpackte das grauweiß gefärbte, grobkörnige Produkt (eveniell unter Zusatz von etwas feingesiebtem gelöschtem Kalk zur Trockenhaltung) in Fässer. Das so gewonnene Dungemittel läßt sich gut ausstreuen und enthält ca. 13 % gebundenen Stickstoff.



Abb. 182.

Bei Vergrößerung der Fabriken, wurde in den Birkeland-Anlagen über auf Kalksalpeter (welches lange Zeit wohl das einzige Produkt der Fakation bildete) auch vielfach auf Salpetersaure gearbeitet.

Die wässrige Absorption erfolgt bei den Birkeland-Anlagen in Systemen von je 6 Turmen und zwar in den ersten 5 Turmen (3 Saureme, 2 für alkalische Absorption), nach dem Rieselprinzip und in einem letzten, mit Stuckkalk beschickten Turm. Die ersten zwei Turme dienen zugleich zur Oxydation des NO, sie werden aus Granitplatten zusammengesetzt, an den Stoßfugen mit Gummischnur gedichtet und mit sen armiert. Der norwegische, kalkfreie Granit hat sich für diese Zwecke und zur Herstellung der früher erwähnten Neutralisationskufen) gut bewahrt, lkhaltiger Granit wäre natürlich unverwendbar.

Die folgenden Absorptions-Turme sind aus Sandsteinplatten gebaut. Sie sind mit Fullstücken aus Quarz, Granit oder dgl. beschickt. Ihre Höhe

erreicht 10 m bei einem Querschnitt von 2 · 2 m. Verteilungsapparate sorgen für die zweckentsprechende Berieselung mit Flüssigkeit (Abb. 183). In den letzten Turm leitet man Wasser in entsprechend bemessenem Strome ein, sammelt die beim Herabrieseln gebildete Dünnssäure in einem Steinzeuggefäß, aus welchem sie mittels Pumpe zum Verteiler des dritten (vorletzten) Gefäßes befördert wird usw., bis die Säure den ersten Turm mit einer Konzentration von 20 bis



Abb 183

hochstens 40 % verläßt, 80—82 % der Stickoxyde werden in den Saureturmen absorbiert. Für die Herstellung von Kalksalpeter stark genug, muß diese Turmsäure für andere Zwecke weiter konzentriert werden. In den 2 alkalischen Turmen wird vorzugsweise NaNO_2 mittels Soda gewonnen. 15—17 % der Stickoxyde werden darin absorbiert.

Anstatt die letzten Reste nitroser Gase mit Sodalösung zu absorbieren, kann man die Absorption auch mittels Trinatriumphosphatlösung durchführen, sie erfolgt dabei ebenso glatt, sie liefert ein Gemisch saurer Natriumphosphate mit Natriumnitrit und Natriumnitrat, aus welchem sich nach dem Einengen und Erhitzen z. B. durch heiße Ofengase, nitrose Gase unter Rückbildung von Trinatriumphosphat wieder austreiben lassen, welche sich den Heizgasen beimengen und mit ihnen weiter verarbeitet werden.

Die in den Turmen unabsorbiert gebliebenen Stickoxyde können noch in einem aus imprägnierten Holz gezimmerten, mit Ziegeln ausgelegten Turm

mit Kalkmilch gewaschen werden. In einem letzten Turm wird endlich das Restgas über Stückkalk geführt und gelangt von dort durch einen Ventilator aus Steinzeug oder Aluminium, welcher die ganze Gasbewegung regelt und der durch die Volumenabnahme, welche die Abkühlung der Gase während der Absorption begleitet, unterstützt, einen Minderdruck im Ofen erzeugt, ins Freie. Sie führen noch 2—3 % unabsorbierte Stickoxyde mit sich fort.

Bei der Abkühlung der Gase wird, vor der Absorption, der größte Teil ihres Warmeinhaltes in Rohrenkesseln, welche teils zur Dampferzeugung, teils zur Konzentrierung der Nitratlösung bzw. der Turmsaure und Schwefelsäure dienen, nutzbar gemacht. Die Otengase, welche mit einer Temperatur von ca. 1000 Grad eintreten, werden dabei bis auf etwa 200 Grad abgekühlt, ihre weitere Temperaturredmiedrigung bis auf ca. 50 Grad erfolgt in Kuhlapparaten, welche sie in Aluminiumrohren durchlaufen, die außen mit Wasser besiegelt werden. Mit ca. 50 Grad treten sie in den ersten Turm ein.

Die aus diesem gewonnene Salpetersäure kann durch Eindampfen bis auf höchstens 66—68 % (s. S. 260) konzentriert werden, stärkere Säuren erhält man nur mittels Wasserziehung durch Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Stickstoffperoxyd.

Die Norsk-Hydro stellt aber 67 %ige Salpetersäure neuerdings ohne Eindampfen dadurch her, daß sie die nitrosen Gase durch intermediäre Bildung von Nitrosylschwefelsäure anreichert und das dabei gewonnene N_2O_3 in Gegenwart von Luft auf Wasser einwirken läßt¹⁾.

Aus nicht allzustarker Schwefelsäure läßt sich Nitrosylschwefelsäure

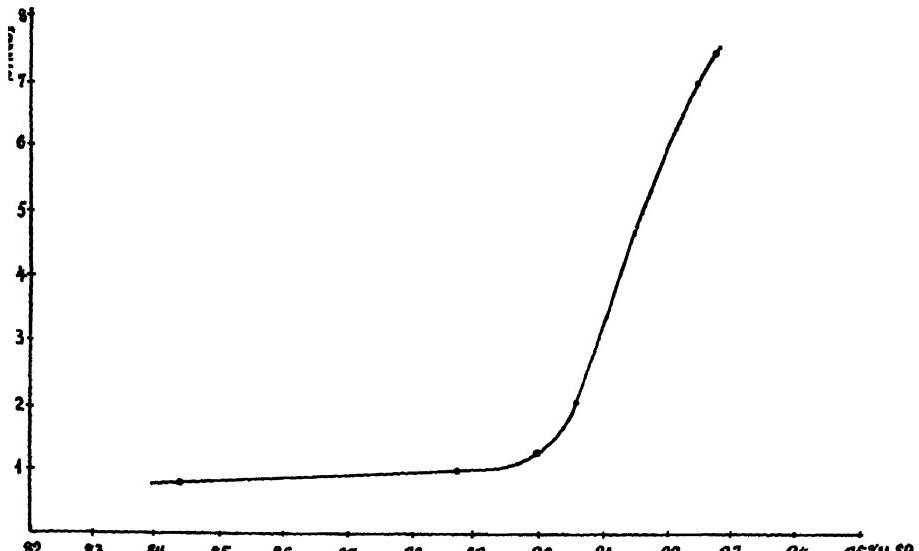
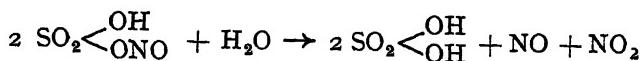


Abb. 184

¹⁾ D R P 318 091 (1916).

durch Destillation, Erhitzen und Ausblasen u dgl. vollständig austreiben, während sie von hochkonzentrierter Saure hartnäckig zurückgehalten wird. Dieses Verhalten wird durch bestehende Kurve vor Augen geführt, in welcher die Abszissen die Konzentration der Schwefelsäure, die Ordinate die nicht austreibbaren Mengen von Stickstoffoxyden darstellt (letztere als Prozente HNO_3 ausgedrückt) und aus welcher hervorgeht, daß die Austreibung bei steigender Schwefelsäurekonzentration bis zu 90 %iger Saure langsam, dann aber sehr rasch abzunehmen beginnt und sehr unvollständig wird. Da gleichzeitig aber die Löslichkeit der Nitrosylschwefelsäure mit sinkender Schwefelsäurekonzentration abnimmt, gibt es für die Durchführung der angestrebten Reaktion.



ein Konzentrationsoptimum, welches bei ca. 90 % Schwefelsäurekonzentration liegt

Die Norsk-Hydro verfährt nun so, daß sie 90 %ige Schwefelsäure durch die heißen, verdunnten nitrosen Gase in Gußeisenkesseln, welche mit Dephlegmatoren verbunden sind, deren Rohre mit kleinen Quarzstücken ausgesetzt sind, erhitzt. Dabei entweichen Dämpfe von verdunnter Schwefelsäure und diese treffen im Dephlegmator mit Nitrosylschwefelsäure zusammen, welche von oben aufgegeben wird. Bei diesem Zusammentreffen reagiert sie mit der heißen, etwas Wasser enthaltenden Säure im Sinne obiger Gleichung unter Entwicklung von N_2O_3 (bzw. $\text{NO} + \text{NO}_2$) und Rückbildung von Schwefelsäure. Die Gase werden oben abgeführt und liefern bei der Absorption in Wasser unter Zufuhr einer richtig bemessenen Luftmenge 67 %ige Salpetersäure (oder sie dienen zur Herstellung von flüssigem N_2O_4), während die Schwefelsäure aus dem Kochkessel in denitriertem Zustande kontinuierlich abfließt. Nach ihrer Abkuhlung kann man sie ohne weiteres wieder zur Absorption von Stickoxyden wieder verwenden, die dabei neugebildete Nitrosylschwefelsäure dem Dephlegmator wieder aufgeben usw.

Die Norsk-Hydro hat Verfahren zur Herstellung hochkonzentrierter Salpetersäure mittels Schwefelsäure¹⁾ und mittels N_2O_4 ²⁾ ausgearbeitet. Da die ersten den weiter zu besprechenden Paulings kaum ebenbürtig, die letzteren wohl noch nicht abgeschlossen sind, sei hier auf die unten angeführten Patente dieser Firma verwiesen.

b) Arbeitsweise Paulings.

Die von Pauling geleitete Anlage in Patsch, welche vorzugsweise auf hochkonzentrierte Salpetersäure arbeitet, verfährt bei der Absorption und Konzentrierung etwas anders.

Die Ofengase werden zunächst durch „Umlaufluft“ abgekuhlt, zur Konzentrierung von Schwefelsäure und zur Dampfbildung verwendet, sodann in 4 stehenden eisernen Rohrenkesseln sog. „Winderhitzen“ in Gegenstrom zu frischer Luft geführt, welche sie vorwärmen, während sie sich selbst bis auf ca. 160 Grad abkuhlen. Nun treten sie in einen, etwa 10 m hohen, zylindrischen

¹⁾ D R P. 278 867, 292 385, 289 745, 300 897, 305 915, 323 901, 336 811

²⁾ D R P. 325 636, 340 360, 372,245, 336 011

Turm von 5,5 m Durchmesser ein, der mit Fullstücken ausgesetzt ist und in welchem sie von herabrieselndem Wasser bis auf etwa 30 Grad abgekühlt werden, um in einen etwa 20 m hohen und 8 m weiten Turm durch den überschüssigen Sauerstoff oxydiert zu werden. In einem aus 7 Absorptionstürmen bestehenden Absorptionssystem, deren erste mit Wasser (bzw. Dünnsaure), deren letzte mit Sodalösung berieselten werden, gewinnt man nun aus dem Hauptteil der nitrosen Gase eine Salpetersäure von ca. 30 % (22—23 Grad Bé) während der durch Sodalösung absorbierte Rest (ca. 20 %) als Nebenprodukt eine Lösung liefert, welche neben 1—1,5 % Natriumnitrat 17—18 % Natriumnitrit enthält. Sie wird mit Salpetersäure behandelt und durch Kristallisation auf reines Natriumnitrat verarbeitet, die bei der Behandlung mit Salpetersäure entweichenden nitrosen Gase werden in den Oxydationsturm zurückgeführt.

Während die P a t s c h e r Fabrik lange Zeit nur auf eine Salpetersäure von 60—65 % arbeitete, stellt sie seit einer Reihe von Jahren hochkonzentrierte Salpetersäure als Hauptprodukt nach dem schonen, von P a u l i n g nach Überwindung bedeutender Materialschwierigkeiten gut durchgebildeten und mit großem Erfolg in die Technik eingeführten Konzentrationsverfahren mittels Schwefelsäure¹⁾ her. Die Konzentrierung wird in zwei Stufen vorgenommen. Die vom Absorptionssystem gelieferte, etwa 30 %ige Saure wird in „Heißturm“ mittels der noch etwa 600—700 Grad heißen noch nicht oxydierten Ofengase zu einer etwa 50 %igen Saure vorkonzentriert. In diesen „Heißturm“en, welche etwa 10 m hoch und 1 m weit sind, fließt die Säure dabei von oben herab, während die Ofengase im Gegenstrom seitlich von unten eingeführt im Turm emporstreichen, welchen sie oben in wassergesättigtem, mit Salpetersauredampfen (etwa 35 % der aufgegebenen Menge) beladenen Zustand und einer Temperatur von 60—70 Grad verlassen. Sie werden nun durch ein System von luftgekuhlten Steinzeugrohren geführt, in welchem sich dunne Salpetersäure absetzt (die wieder der Fabrikation zugeführt wird), während sich das Gas weiter abkuhlt und dem Oxydations- und Absorptionssystem zugeführt wird. 65 % des in der aufgegebenen Dünnsaure enthaltenen HNO₃ lassen sich in den Heißturm in 50 %ige Saure überführen.

Diese ca. 50 %ige Saure wird im Verhältnis 1 Mol Salpetersäure auf 4—5 Mol Schwefelsäure gemischt, im heißen Zustande mit Luft abgetrieben²⁾. Abb. 185 zeigt die dabei verwendeten, etwa 6,5 m hohen, ca. 1 m weite Kolonnen, in welche die Salpetersäure aus dem mit Dampfmantel umschlossenen Behälter *a*, die konzentrierte Schwefelsäure aus dem ähnlich geformten Behälter *b* zugeführt wird. Beide Säuren treten mit einer Temperatur von 90—95 Grad in die Kolonne ein, in welcher sie sich miteinander mischen³⁾. Ein bei *d* eingeleiteter Luftstrom treibt die Salpetersäure aus dem Gemisch ab. Die konzentrierte Schwefelsäure erniedrigt den Dampfdruck des Wassers im ternären Gemisch so weit, daß bei Verwendung einer Salpetersäure, welche

¹⁾ D R P 257 809, 274 165

²⁾ D R P 299 774, 305 553

³⁾ In analoger Weise wird nach dem D R P 310 081 von B a y e r so stark vorgewärmte Schwefelsäure verwendet, daß ihre Warmeemheit mit der Vermischungswärme zum Austreiben mit Luft hinreicht

nicht wesentlich weniger wie 50 % HNO_3 enthält, fast nur HNO_3 zu verdampfen vermag¹⁾. Der mit diesen HNO_3 -Dämpfen beladene Luftstrom verläßt den Turm oben und tritt in den Rohrenkondensator *e* ein, in welchem 7—10 t 96—98 %ige Salpetersäure in 24 Stunden niedergeschlagen wird, die unten abfließt, während die von Salpetersäure befreite Luft entweicht. Die deni-

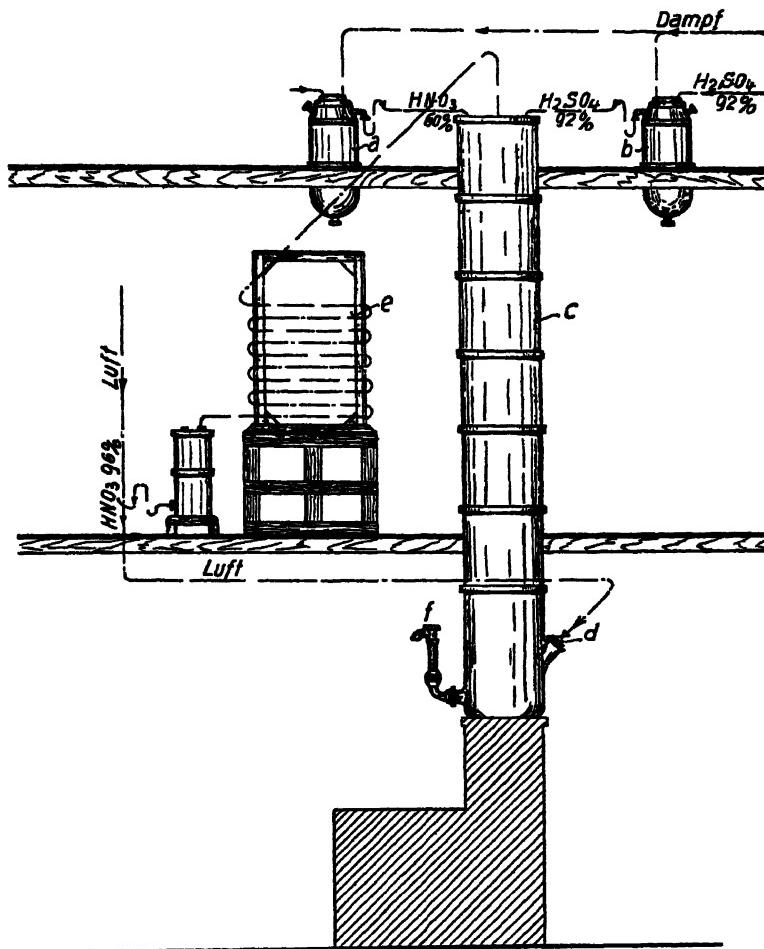


Abb. 185

trierte, nunmehr etwas verdunnte Schwefelsäure tritt aus der Kolonne unten aus und muß durch Erhitzen mit Ofengasen (Wärmeverbrauch ca. 8500 Kalorien) wieder auf 94—95 % konzentriert werden, um neuerdings dem Prozesse zugeführt zu werden. Eine weitergehende Konzentrierung der Schwefelsäure über 95 % hinaus, wurde die Rektifikation der Salpetersäure

¹⁾ cf. Saposchnikoff. Z. f. phys. Chem. XLIX 697 (1904) LI 609 (1905).

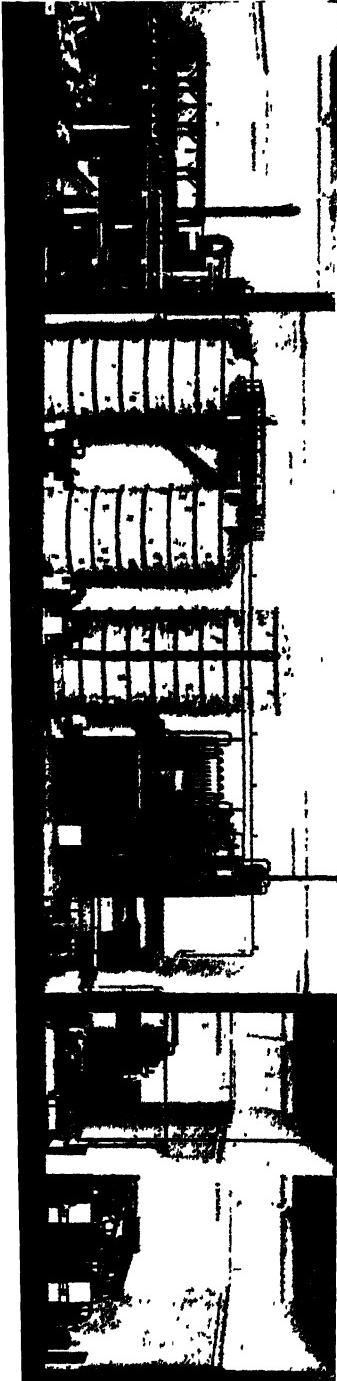
nur in geringem Maße erleichtern und ist wegen des dabei unverhältnismäßig steigenden Wärmeverbrauches, unrentabel.

Nach dem Zusatzpatent 274 764 von Pauling soll sogar eine Konzentrierung der Schwefelsäure auf blos 80 % genügen, wenn man die abdestillierende Salpetersäure in Fraktionen auffangt und die ersten Fraktionen dem Ausgangsgemisch wieder zusetzt. Dadurch wird die Salpetersäure im Ausgangsgemisch angereichert, so daß man trotz Anwendung einer schwächeren Schwefelsäure ein ähnliches Gemisch erhält, aus welchem man hochkonzentrierte Salpetersäure als Destileat gewinnen kann.

Die Absorptionstürme, welche die Anlage in Patsch aufgestellt hat, bestehen aus säuerfesten Steinen, nach der Konstruktion der Fa. Steuler & Co. (Coblenz a. Rhein), die Gasbewegung wird durch Ventilatoren aus Aluminium oder Steinzeug bewirkt, welche das System unter geringem Unterdruck halten, alle Säureleitungen sind aus Steinzeug, zum Teil auch aus Aluminium hergestellt (letzteres weist nur in reinem Zustande genugende Haltbarkeit auf), die für die Saurebewegung benutzten Pumpen bestehen aus 15 % igem Siliziumeisen. Die fertige, hochkonzentrierte Säure wird in Aluminiumgefäßen versandt.

c) Arbeitsweise der Nítrum-A.-G.

Die Nítrum-A.-G arbeitete bis vor einigen Jahren vorzugsweise auf die Herstellung hochkonzentrierter Salpetersäure auf synthetischem Wege. Die Oxygase werden zunächst unter Dampfkessel geleitet und dabei bis auf etwa 300 Grad, dann in einem Rohren-Kühler bis auf etwa 40 Grad abgekühlt, nunmehr in einem Oxidationsraum überführt, aus welchem sie nach erfolgter Oxydation in einen Gegenstromkuhler, endlich in einen Kondensator geleitet werden, in welchem sie bis auf — 70 Grad abgekühlt werden. Bei dieser Temperatur geht Stickstoffdioxyd nahezu quantitativ in die Doppelverbindung über (s. S. 259), welche sich als Schnee an den Kührlöchern absetzt. Das kalte, überschüssige Gas wird durch den Gegenstromkuhler zurückgeleitet, dient daselbst zur Vorkühlung der aus dem Oxydationsgefäß kommenden Gase und gelangt



durch einen Ventilator nach Ergänzung durch Luft-Sauerstoff-Gemisch zurück in den Ofen.

Die Kühlung im Kondensator erfolgte mit Hilfe von Kohlenwasserstoffen, die bei den in Frage kommenden Temperaturen noch flüssig sind, und die man zwischen Kondensator und einer Kältemaschine, welche man mit Aethan als Arbeitsgas betrieb, zirkulieren ließ.

Periodisch ließ man das im Kondensator abgeschiedene feste Stickstofftetroxyd auftauen und konnte es in flüssiger Form ohne Gefahr in eisernen Kesseln aufbewahren, auch in schmiedeeisernen Bomben versenden usw. Behandelt man es im Gegenstrom mit Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre, so läßt es sich ohne weiteres in kurzester Zeit quantitativ in Salpetersäure von ca 70—80 % überführen. Diese Operation wird in kleinen Steinzeugturmen durchgeführt.

Man kann aber aus dieser Säure ohne Schwierigkeit praktisch wasserfreie Salpetersäure beim Durchleiten von Sauerstoff und Stickstoffperoxyd gewinnen¹⁾. Zweckmäßig ist es dabei, den Sauerstoffstrom durch flüssiges Stickstoffdioxyd zu leiten, wobei bei Einhaltung bestimmter Temperaturen genau regelbare Mengen des Dioxyds dem Reaktionssystem zugeführt werden. Man kann zwar den Prozeß so leiten, daß dieses Gasgemisch vollständig absorbiert wird, man arbeitet aber doch lieber mit einem geringen Sauerstoffüberschuß und leitet das am Ende des Systems austretende Gas wieder zurück.

Die Arbeit mit Tiefkuhlung hat sich bisher nicht besonders bewährt. Schon der Betrieb der Kältemaschinen erfordert einen nicht unerheblichen Kraftaufwand, die Lagerung und Verarbeitung großer Mengen von Stickstoffdioxyd ist infolge der Giftigkeit des Gases nur mit großen Kautelen durchzuführen. Viel bedenklicher ist es aber noch, daß das Stickstofftetroxyd mit organischen Stoffen gemischt, geradezu einen außerordentlichbrisanten Explosivstoff bildet²⁾. Undichtigkeiten im Kondensator können aber leicht zur Bildung solcher Gemische führen. Eine schwere Explosion, welche 1917 in der Anlage der N i t r u m-A.-G. in Z s c h o r n e w i t z auftrat und einen Teil der Anlage zerstörte, durfte auf diese Entstehungsursache zurückzuführen sein. Man versuchte ein inertes Gas an Stelle der flüssigen Kohlenwasserstoffe als Kaltträger zu verwenden, aber eine zweite katastrophale Explosion, welche in der Anlage in B o d i o im Jahre 1921 auftrat, bestimmte die Gesellschaft, das ansonsten so elegante Verfahren der Abscheidung von Stickstofftetroxyd durch Tiefkuhlung zu verlassen, da sich außer Kohlenwasserstoffen, die sich als so verhangnisvoll erwiesen haben, kaum eine andere geeignete Kühlflüssigkeit ausfinden lassen konnte. Auch die Fabrik in R h i n a hat die Tiefkuhlung der Gase aufgelassen.

Die Gesellschaft arbeitet nunmehr nach einem, dem P a u l i n g s c h e n verwandten, aber kaum ebenbürtigen Verfahren, indem sie eine Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure in gußeisernen Retorten im Vakuum erhitzt und die erhaltenen Dämpfe durch einen auf höchstens 60 Grad gehaltenen Dephlegmator leitet.

Im Gegensatz hierzu hat die französische Gesellschaft „L'Azote Français“ (welche Pauling-Ofen verwendet) neuerdings, und wie es

¹⁾ D R P 249 328

²⁾ cf Turpin, D R P 26 936 (1882), K a s t Spreng- und Zundstoffe S 387.

heißt, mit gutem Erfolge die Tiefkuhlung eingeführt. Bei der Abscheidung des Stickstofftetroxyds in flüssiger Form werden von ihr aber indifferenten Gase an Stelle der Kohlenwasserstoffe benutzt

Es mag hier erwähnt werden, daß Toniolo (welcher dem Vernehmen nach mit der Nitrum A.-G. gemeinsam arbeitet) die Kühlung auch bei der Absorption der Ofengase in Wasser auf Grund seiner Untersuchungen nachdrücklich empfiehlt¹⁾. Die Geschwindigkeit des Oxydationsprozesses des NO zu NO₂ soll nach seinen Angaben mit steigender Temperatur abnehmen, tiefere Temperatur befördert die Polymerisation von NO zu N₂O₄, welches leichter mit Wasser Salpetersäure bildet. Toniolo empfiehlt daher, die Absorptionstürme (womöglich unter 0 Grad) zu kühlen, was bisher nicht geschah und im übrigen die Durchmesser der Absorptionstürme zu reduzieren.

Die oben genannte Gesellschaft „L'Azote Français“ soll tatsächlich durch Abkühlung auf tiefe Temperaturen die Kondensation und die Ausbeute derart verbessert haben, daß die Leistung des Pauling-Ofens auf 80 g HNO₃ pro Kilowattstunde gesteigert worden ist. (Vgl. S. 243)

¹⁾ Giornale di Chimica Industriale ed Applicata IX, pag. 9 ff.

VII. Kapitel.

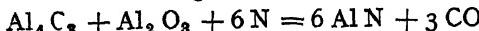
Aluminiumnitrid.

Die Lebhaftigkeit mit welcher Aluminiummetall, Aluminiumkarbid usw. bei höherer Temperatur mit Stickstoff unter Bildung von Aluminiumnitrid in Wechselwirkung treten einerseits, die Leichtigkeit, mit welcher das gebildete Nitrid anderseits unter Ammoniakentbindung und Tonerdeabscheidung durch kochendes Wasser zerlegt wird, haben O. Serpek hoffen lassen, einen technisch gangbaren Weg zu finden, um den Luftstickstoff über Aluminiumnitrid in Ammoniak überzuführen und diese Reaktion durch gleichzeitige Gewinnung reiner Tonerde aus ungereinigtem Bauxit besonders wirtschaftlich zu gestalten. Seine langjährigen Bemühungen führten dazu, daß sich eine wirkliche Industrie der Nitride entwickelte, auf welche man große Hoffnungen setzte. In Niedermorschweiler bei Mulhausen (Schweiz), baute Die Internationale Nitridgesellschaft in Zürich die erste Anlage (1909). Die Société Générale des Nitrides, welche Eigentümerin der Serpek-Patente wurde, errichtete eine Fabrik in St. Jean de Maurienne (Savoyen) und verkaufte dann die Serpek-Patente für den Preis von 8 Millionen Frs. an die Société d'Aluminium Française. Weitere Fabriken sollten in Arendal (Norwegen) und in Whitnay (Nord-Carolina) in Betrieb gebracht werden, und alle Welt erwartete recht viel von dieser neu entstehenden Industrie, dann wurde es aber ganz still, die erwarteten Erfolge blieben aus, oder sie konnten wenigstens nicht mit den andern Verfahren, zur Bindung des Luftstickstoffs Schritt halten, welche sich mittlerweile entwickelt hatten, und so gebuhrt zwar O. Serpek das unbestreitbare Verdienst, als erster ein aussichtsvolles Verfahren angebahnt und zu einer Ausbildungsstufe gebracht zu haben, welche eine fabriksgemäße Durchführung ermöglichte; doch blieb ihm bislang ein nachhaltiger technischer Erfolg versagt. Das angestrebte Ziel war immerhin so bedeutend, der erprobte Prozeß wurde seiner Verwirklichung so nahe gebracht, daß eine spätere Realisierung durchaus im Bereich der Möglichkeit liegt und eine Wurdigung des Erreichten hier verlangt

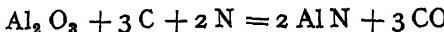
Eine Schwierigkeit der Nitridbildung besteht darin, daß sie erst bei recht hoher Temperatur einzusetzen beginnt. Serpek versuchte zuerst Aluminiumkarbid¹⁾, dann dieses in Verbindung mit Kohle¹⁾, oder mit Tonerde

¹⁾ D. R. P. 181 991 (1905)

und Kohle oder mit Aluminiumnitrid¹⁾ gemischt als Ausgangsmaterial zu benutzen, weil die Nitrierung dieser Gemenge nach der Gleichung:



bereits bei 1300—1400 Grad zu einem Resultate führt, aber die Herstellung dieses Ausgangsmaterials war nicht wirtschaftlich und so ging Serpek²⁾ bald daran, rohen Bauxit als Ausgangsmaterial zu verwenden und ihn durch Behandlung mit Stickstoff und Kohle nach der Gleichung:



in Aluminiumnitrid überzuführen, und er fand, daß sich diese Umwandlung bei einer Temperatur durchführen ließ, bei welcher sich in Abwesenheit von Stickstoff weder ein Schmelzen, noch eine Reduktion der Tonerde durchführen ließe.

Nach Angaben von J. W. Richards sind zur Zerlegung der Tonerde 391 600 Kal. aufzuwenden, während bei der Aluminiumnitridbildung nur 90 900 Kal., bei der Kohlenoxydbildung 87 480 Kal. frei werden³⁾. Die Bildung des Nitrids aus den Elementen ist zwar exotherm, für die Überführung von Tonerde in Nitrid sind aber 213 220 Kal. pro Mol aufzuwenden, also 248 Kilowattstunden für 82 kg AlN, was bei Ausschluß jeden Wärmeverlustes einer Produktion von rund 2,45 Tonnen AlN pro Kilowattjahr entsprechen würde.

Da die Reaktion erst bei hoher Temperatur einsetzt, ist natürlich die praktisch aufzuwendende Energiemenge viel größer (angeblich soll dieselbe nur 12 KW.-Stunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs entspr. etwa 1,86 t AlN pro KW.-Jahr betragen). Da ferner die Bildung des Nitrids aus den Elementen exotherm erfolgt, steht es zu erwarten, daß dasselbe bei hohen Temperaturen unbeständig ist, und tatsächlich zerfällt es bei Temperaturen über 2000 Grad. Bei Temperaturen, welche 2000 Grad überschreiten (also bei der Behandlung des Gemisches im Lichtbogen), erhält man dementsprechend Schmelzen, welche aus Karbid und geschmolzener Tonerde bestehen und nur ganz geringe Mengen gebundenen Stickstoffs enthalten.

Das Bestreben ging zunächst darauf hinaus, die Temperatur bei welcher die Bildung des Nitrids aus Bauxit erfolgen kann, möglichst herabzusetzen. Während sie unter gewöhnlichen Umständen kaum unterhalb von 1600 Grad durchzuführen ist, zeigte es sich, daß sie durch eine Reihe von Katalysatoren schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt⁴⁾, am frühesten bei Zusatz von Eisen⁵⁾, welches die Bildungstemperatur nicht nur erniedrigt, sondern die Bildung auch beschleunigt. Deshalb läßt sich die Tonerde im roten, eisenhaltigen Bauxit besonders leicht reduzieren. Gunstig wirkt auch ein kleiner Zusatz von Wasserstoff und es gelingt mit diesen Hilfsmitteln, die Tonerde schon bei 1250 Grad in Nitrid umzusetzen (Franz.

¹⁾ D R P 183 702 (1905)

²⁾ D R P 216 746 (1908)

³⁾ Chem. Ztg. 1913, 1331

⁴⁾ Die Badische Anilin-Soda-Fabrik, welche sich auch mit der Darstellung von Aluminiumnitrid befaßt hat, empfiehlt in ihrem D R P 243 839 Oxyde oder Oxydverbindungen, insbesondere Kieselsäure, Titansäure, Beryll als Katalysatoren (vgl. auch D. R. Pat 234 129 dieser Fa.)

⁵⁾ Serpek, D R P 216 746

Pat 448 924, 450 140), in technischem Umfange freilich doch wohl erst bei Temperaturen von 1400 Grad aufwärts, weil die Reaktion — selbst bei Zusatz von Eisen — erst bei 1600 Grad rasch genug durchgreift.

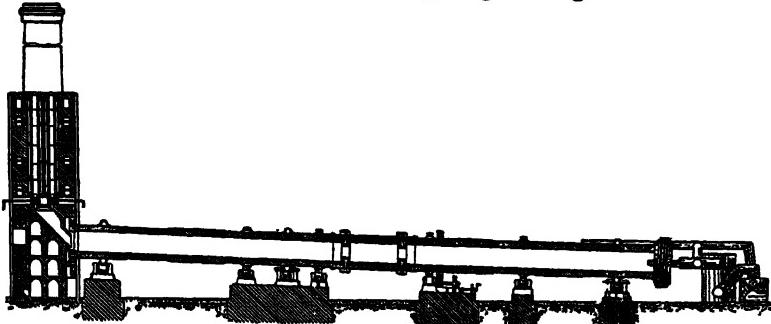


Abb. 187.

Der Verlauf der Reaktion wird durch die Natur der verwendeten Kohle mitbestimmt. Besonders reaktionsfähig ist Azetylenruß, dann Holzkohle, trager wirken Graphit, am tragsten Koks. Ein Alkaligehalt der Kohle oder ein Alkalizusatz wirken beschleunigend¹⁾.

Es galt nun auch eine Ofenkonstruktion zu schaffen, in welcher die Bildung im Temperaturintervall 1400 bis 2000 Grad glatt erfolgt. Dieses Problem war schwerer als es scheinen möchte, und seine befriedigende Lösung scheint bislang noch nicht gelungen zu sein.

Die Internationale Nitridgesellschaft, welche die ersten Versuche im Großen ausführte, verwendete anfangs zwei übereinander liegende schwach geneigte Drehrohrofen²⁾. Im oberen Rohr wurde der rohe Bauxit kalziniert, im unteren wurde nach vorhergehender Mischung mit Kohle die Stickstoffbindung durchgeführt, dazu war dieses untere Rohr so eingerichtet, daß es auf einem Teil seiner Länge elektrisch erhitzt werden konnte. Später vereinfachte man die Konstruktion dahin, daß man nur ein entsprechend langes Rohr verwendete, in deren Mitte die elektrische Er-

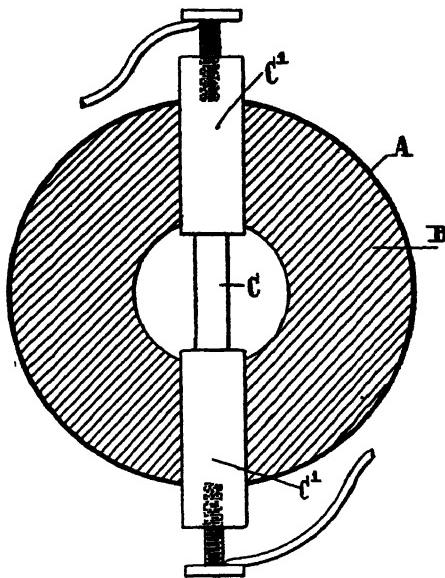


Abb. 188

¹⁾ cf W Fraenkel Z f Elektrochemie 1913 p 362, Chem Ztg 1915 p 807. Ferner Spengel Dissertation Basel 1913, W Koblenzer, Dissertation München 1915

²⁾ D R P 238 340, 240 403 (Schleifkontakt), 239 909

hitzungsvorrichtung eingebaut war und ihn an seinem oberen Ende an einen Turm stoßen ließ, in welchem Retorten zur Aufnahme des Tonerde-Kohle-Gemisches angeordnet waren (Abb. 187). Das feste, kalzinierte Gut gelangte also aus dem Turm in die Trommel (welche etwa $1\frac{1}{2}\%$ Neigung hatte) und durchwanderte sie der Länge nach, ihm entgegen stromte der eingeleitete Stickstoff. Im obersten Teile des Rohres wurde das Gemisch durch die heißen abziehenden Gase vorgewärmt, im elektrisch erhitzten Teile dann vollends auf die Reaktionstemperatur gebracht, im dritten Teil des Rohres wurde es vom einströmenden Gas abgekuhlt, während es dieses vorwärmte. In abgekuhltem

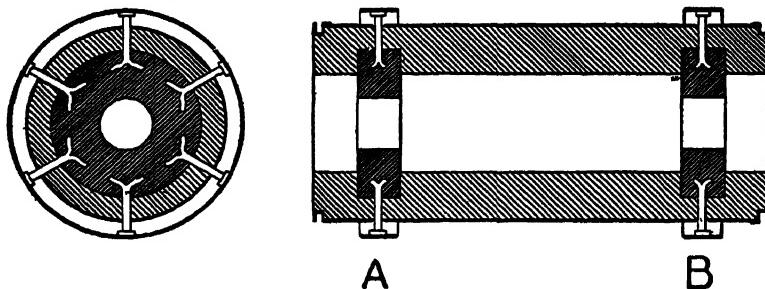


Abb. 189.

Zustande verließ es den Ofen, die entwickelten Gase enthielten 60—70 % CO und wurden verbrannt, um das Gemisch vorzuheizen bzw. zu kalzinieren.

Der Ofen wurde in ganz gewaltigen Dimensionen ausgeführt und erlangte in seiner zweiten Form eine Länge von 60—80 Metern, bei 3—4 Metern Durchmesser, er machte $\frac{3}{4}$ Umdrehungen pro Minute und mußte, seiner Länge entsprechend an vielen Stellen auf Rollen gelagert werden. Für elektrische Erhitzung war er nur auf etwa einem Zehntel seiner Länge eingerichtet, dieselbe erfolgte zuerst durch indirekte Widerstandserhitzung mittels stromdurchflossener Leiter, welche man anfangs in die Ausfutterung des Rohres verlegte¹⁾, dann in radialer Richtung quer durch das Rohr legte²⁾ (Abb. 188). Man ordnete eine Reihe solcher aus 3 Teilen hergestellter Heizwiderstände in Abständen von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ m voneinander an, versetzte sie gegeneinander um einen bestimmten Winkel (etwa 36 Grad) und schaltete sie elektrisch in einer oder in zwei Serien. Sie nahmen dabei 2500 Kilowatt bei 200—250 Volt auf, wurden also mit 5000—10 000 Amp. belastet.

Diese Konstruktionsart wurde später verlassen und S r p e k ging zur direkten Widerstandserhitzung über, bei welcher er nur zwei machtige Kohlenkopfe A und B (Abb. 189) in das Rohr einbaute, diese bildeten die Elektroden, zwischen welchen das Material bei seinem Durchgange durch das Rohr selbst als Heizwiderstand diente. Um ihm eine dazu hinreichende Leitfähigkeit zu erteilen, muß man der Mischung einen Kohleüberschuß von ca 30 % zuschlagen, denn selbst bei der Reaktionstemperatur (1600 Grad) und darüber leitet es viel zu schlecht. Die Rotation des Ofens wurde so geregelt, daß die Mischung ca 1 Stunde durch den erhitzten Ofenteil geführt wurde.

¹⁾ D R P 238 340 (1910)

²⁾ D R P 246 334, 246 931 (1910).

Der elektrische Strom wurde bei der direkten, wie bei der indirekten Widerstandserhitzung durch Schleifkontakte bzw. Bürsten¹⁾ auf die rotierenden, mit Kontaktschienen ausgerüsteten Elektroden-Köpfe übertragen. — Eine Anordnung, welche zwar mit Rücksicht auf die Rotation der Trommel und der darin fest eingebauten Heizwiderstände geboten schien, aber so gewaltige Energiemengen wohl nicht klaglos übertragen haben wird.

Das einzige Ofenfutter, welches sich im elektrisch erhitzten Teil als genugend widerstandsfähig erwiesen hat, ist Aluminiumnitrid. Zur Herstellung dieses Ofenfutters wurde krystallisiertes Aluminiumnitrid in kleineren feststehenden Öfen, deren Konstruktion der Abb. 100 entsprach, hergestellt. In demselben wird ein Gemisch reiner Tonerde mit der erforderlichen Menge korniger Kohle der indirekten Widerstandserhitzung ausgesetzt. Zu diesem Beufe ist ein aus Kohlesegmenten oder Kohlescheiben aufgebauter Heizwiderstand B in der Mitte des Ofens vertikal angeordnet, ihm wird der elektrische Strom durch die starken Stromtrager C₁, C₂ zugeführt. Eine Reihe von Kohlerohren D₁, D₂, D₃... führt Stickstoff oder Generatorgas in unmittelbare Nähe des Widerstandes. Unter der Wirkung der Hitze und des stromenden Stickstoffs löst sich die Beschickung E, welche den Heizwiderstand zu Beginn der Erhitzung berührt, bald von diesen ab und bildet eine Hohlung F, während gleichzeitig ein Teil E¹ der Mischung in Aluminiumnitrid verwandelt wird. Durch die Rohre G kann frisches Gemisch in den Ofen eingebracht werden, oder auch durch die Öffnungen H, welche im Seitenmantel vorgesehen sind.

Nach einigen Stunden erhält man eine 20—40 cm dicke Kruste von kristallisiertem Aluminiumnitrid, welche der ganzen Länge nach etwa 10—30 cm weit vom Heizwiderstand absteht und gesammelt werden kann. Sie enthält oft schone, grün und blaugefarbte Krystalldrusen. Die Krystalle sind durchsichtig, gehören dem hexagonalen System an und sind optisch aktiv, während das in der Drehtrommel gewonnene Produkt kleinkörnig und (bei Anwendung, reiner Ausgangsprodukte und bei Ausschluß überschüssiger Kohle) weiß ist.

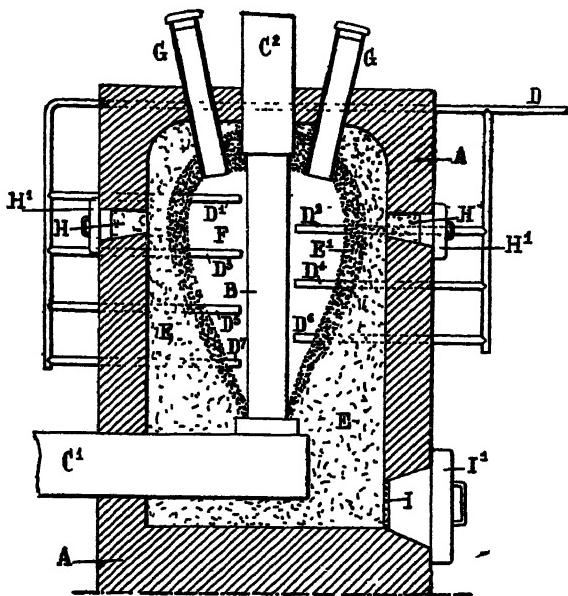


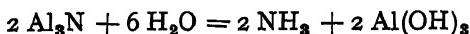
Abb. 100.

¹⁾ D R P 240 403 (1910).

Manchmal enthält aber auch dieses schone Kristalldrusen, deren Bildung auf Sublimation von Aluminiumnitrid zurückgeführt wird.

Nach Serpek¹⁾ schmilzt reines Nitrid nicht unzersetzt sondern es dissoziert bei 2300 Grad. Nach Fichter und Osterheld²⁾ beginnt kristallisiertes Aluminiumnitrid bei 1850 Grad unter Dissoziation zu verdampfen, bei 4,3 Atmosphären Druck schmilzt es zwischen 2150 und 2200 Grad. Im Wolframrohrofen beginnt es, allerdings unter blos 14 mm Stickstoffdruck bei 1870 Grad unter teilweiser Dissoziation zu sublimieren und verflüchtigt sich bei einer um 20 Grad gesteigerten Temperatur vollständig. An den kalteren Teilen der Rohrwandung findet man nach dem Abkuhlen Aluminiummetall neben kristallisiertem Nitrid.

Wenn auch Aluminiumnitrid wertvolle Eigenschaften besitzt, vor allem chemisch sehr widerstandsfähig ist, z. B. von Kohle, Borsilicium, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, auch von Wasserstoff selbst bei hoher Temperatur nicht angegriffen wird (Chlor, Schwefelchlorur wirken ein, auch Bromdampf greift langsam an, Kohlendioxyd oxydiert in der Hitze), hat es bisher blos infolge seiner Fähigkeit sich mit kochendem Wasser glatt nach der Gleichung



umzusetzen Bedeutung erlangt. Um diese Reaktion, bei welcher Ammoniak nahezu quantitativ entwickelt wird, zu beschleunigen, setzt man etwas Alkalialuminat zu und arbeitet unter 2—4 Atmosphären Druck in Druckautoklaven mit Ruhrwerk. Sie ist dann nach etwa 2 Stunden beendet. Behandelt man dabei unreines Aluminiumnitrid, wie es aus dem Drehrohrofen kommt, in welchem man dem Reaktionsgemisch Eisen zugesetzt hat, wenn das Ausgangsmaterial nicht genug davon enthielt und welches bei direkter Widerstandserhitzung überschüssige Kohle mit sich führt, so scheiden sich die Verunreinigungen mit dem Aluminiumhydroxyd ab. Man dekantiert nach erfolgter Abscheidung, verwendet die Flüssigkeit zur Behandlung einer neuen Partie, wascht den Niederschlag im Vakuumfilter. Der Filterrückstand wird aufs neue mit Koks gemischt, dem Drehrohrofen wieder aufgegeben, ein kleiner Alkaligehalt, den er zurückhält, ist für den Prozeß (s. oben) nur vorteilhaft.

Auf diesem Wege gelingt es also die Tonerde als reinen Überträger, welcher selbst nicht verbraucht wird zu verwenden. Man kann aber die Arbeitsweise auch abändern und die abgeschiedene Tonerde einem, dem Bayerschen entsprechenden Reinigungsverfahren unterwerfen, um aus derselben reine Tonerde zu gewinnen, welche als Ausgangsprodukt für die Aluminiumfabrikation (s. Band III) verwendet werden kann.

Um dies zu erreichen, kocht Serpek das Produkt des Drehrohrofens 2—2½ Stunden lang im Autoklaven bei 2 Atmosphären mit einer Natriumaluminatlösung von etwa 20 Grad Bé. Während der Kochoperation scheidet sich das Ammoniak nahezu quantitativ ab und wird direkt auf Ammoniaksalz

¹⁾ Oe. Chem. Ztg. XVI 104, Chem. Ztg. 1912, 50 Rep. 252, 405, 481, 505, 514 1913, 270, 1916 Z. f. angewandte Chemie 1913, 165 cf. auch Serpek in Ullmanns Enzyklopädie Bd. I 287—295

²⁾ Z. f. anorgan. Chem. LIV 322 (1907).

durch Absorption mit Saure verarbeitet. Die Tonerde ist in der Flüssigkeit gelöst und wird in der auch sonst beim Bayerischen Verfahren (s. Bd. III) üblichen Weise weiter behandelt. Serpek bezeichnet (l. c.) diese Arbeitsmethode als Bayer-Nitridprozeß und er gibt an, daß sie, auch wenn man vom gleichzeitig abfallenden Ammoniak absieht, billiger als der Bayer-Prozeß sei, weil man mit viel dunneren Aluminatlauge, bei geringerem Druck (2, statt 8 Atmosphären) in weniger wie einem Drittel der Zeit Laugen erhält, welche sich infolge der Wasserzerlegung bei der Ammoniakentwicklung (s. obige Gleichung) von selbst konzentrieren und daher nach der Trennung von der Tonerde nicht erst konzentriert zu werden brauchen wie bei Bayer. Er schätzt die Herstellungskosten auf etwa die Hälfte.

Nach Serpek werden pro Kilowattjahr nach der Nitridmethode zwei Tonnen reiner Tonerde neben 500 kg gebundenen Stickstoffs gewonnen.

Ein solches Verfahren und die Erzielung solcher Resultate mußte die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich ziehen, aber die Drehrohröfen, welche sich nirgends in der elektrochemischen Industrie bisher einbürgern konnten, haben sich anscheinend auch hier nicht bewahrt. In einem andern, als einem solchen Ofen ist aber die kontinuierliche Erzeugung eines festen Produktes, wie sie für die Bewältigung so kolossaler Mengen wünschenswert ist, schwer durchzuführen. Zwar hat Zanker¹⁾, einen Kanalofen für die Herstellung von Aluminiumnitrid vorgeschlagen, in welchem die Operation in ähnlicher Weise durchgeführt werden soll, wie die Zyanamidbildung nach Polzenius (s. S. 189f.), zwar hat die Entwicklung der Kalkstickstoff-Industrie, insbesondere des Verfahrens der Zyanid-Ges. (s. S. 190f.) gelehrt, daß man auch große Mengen fester Stoffe in wirtschaftlicher Weise einer diskontinuierlichen Azotierung zuführen kann; dennoch ist keine dieser Herstellungswäisen bisher mit dauerndem Erfolg auf die Aluminiumnitridbildung angewendet worden.

Die Société Générale des Nitrures versuchte das pulverformige Reaktionsgemisch durch heiße stickstoffhaltige Gase und dann durch einen elektrischen Lichtbogen zu blasen bzw. zu schleudern²⁾, weiter, Ferro-aluminium-Legierungen als Ausgangsprodukt neben Karbid oder Tonerde zu wählen³⁾ usw., da sie die betreffenden Patente aber fallen ließ, scheinen auch diese Bestrebungen erfolglos geblieben zu sein.

In den letzten Jahren ist es denn auf diesem Arbeitsfelde sehr still geworden, die Ausbildung und Verwertung des Serpek-Verfahrens scheint vollkommen aufgegeben worden zu sein und nur gewisse wissenschaftliche Arbeiten⁴⁾ beweisen, daß die Durchführung eines derartigen Prozesses noch von manchen erwogen wird.

¹⁾ D. R. P. 280 686 (1912).

²⁾ D. R. P. 357 899 analoge Vorschläge finden sich schon in älteren Patenten.

³⁾ D. R. P. 360 038, 367 767 (1920).

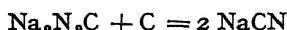
⁴⁾ cf. z. B. Ind. Eng. Chem. 1926, S. 1287.

VIII. K a p i t e l.

Die Umwandlung von Zyanamid in Zyanid und die Herstellung von Blausäure und von Zyaniden (bzw. Ammoniak).

Als sie zum ersten Male Zyanamid herstellten, glaubten Frank und Caro, wie S. 185 f. bemerkt wurde, Zyanid gewonnen zu haben — erst die Untersuchungen von Rothe führten zur richtigen Erkenntnis dieses Prozesses. Auf Rothes Untersuchungen fußend wurden weiterhin aber auch technisch brauchbare Verfahren ausgearbeitet, um die erhaltenen Stickstoffverbindungen, in Zyanide überzuführen.

Durch Glihen von Natriumzyanamid mit Kohlenstoff erhält man nach der Gleichung:



Zyannatrium, aber die Ausbeute ist zu gering, um eine technische Erzeugung auf diesem Wege zuzulassen. Auch bei der Behandlung von Baryumzyanamid mit Kohle ist die Ausbeute nicht besser und Kalziumzyanamid liefert unter analogen Verhältnissen gar kein Zyanid. Man erzielt aber technisch brauchbare Resultate, wenn man die Erhitzung mit Kohle unter Zusatz von größeren Mengen (etwa 50—100 % vom Gewicht des angewandten Zyanamidsalzes) trockener, wasserfreier Oxyde, Karbonate (eventuell Hydroxyde) der Alkalior der Erdalkalimetalle oder von Magnesia bei Kirschrot- bis Hellrotglut vornimmt¹⁾.

Man braucht das Zyanamid auch nicht erst zu isolieren, sondern man kann auch von Karbiden ausgehen und sie der Azotierung und Schmelzung bei Gegenwart der genannten Zuchlage unterwerfen, um die Überführung in Zyanid zu bewirken²⁾, dabei wird nach Caro³⁾ die Reaktion durch Fluoride (und auch Chloride) ebenso befördert, wie es Carlson für die Zyanamidbildung festgestellt hat.

In analoger Weise gewinnt man nach Krugger⁴⁾ Zyanidsalze aus Zyanamidsalzen durch Schmelzung mit Flüssmitteln in Gegenwart von Kohle durch den elektrischen Strom. Leitet man die exotherme Reaktion an einer

¹⁾ Frank u. Caro, Übertragen auf Zyanid Ges. D R P 116 087 (1898)
cf dazu Erlwein, Z. f. angew. Chem. 1903 520, 533, 537 Rothe, ib. S 658

²⁾ Frank u. Caro D R P 116 088 (1898)

³⁾ Caro. D R P 212 706 (1907)

⁴⁾ D R P 246 c64 (1910)

oder mehreren Stellen des Gemisches durch Erhitzen auf 900—1000 Grad ein, so verläuft sie rasch, glatt und mit guter Ausbeute.

Mit geringerem Erfolge suchte die Badische Anilin-Soda-Fabrik Bariumzyanid aus Bariumzyanamid durch Behandeln des letzteren mit kohlenstoffhaltigen Gasen unter 1200 Grad herzustellen¹⁾.

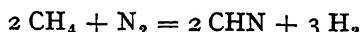
In diesem Zusammenhange sind auch die Bestrebungen, Zyan bzw. Zyanwasserstoff und Zyanid auf elektrothermischem Wege zu erzeugen kurz zu erwähnen.

Die Darstellung von Blausaure im Lichtbogen aus den Elementen ist wiederholt versucht worden, seitdem Dewar 1897 gezeigt hat²⁾, daß sie sich in demselben bildet, wenn man etwa rohrenförmige Elektroden verwendet und Stickstoff bzw. Luft durch die eine, Wasserstoff durch die andere Elektrode zuführt.

Dieffenbach, Moldenhauer und die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron haben eine Reihe von Konstruktionen vorgeschlagen, bei denen entweder eine Schüttung ungeformter Kohle, als die eine Elektrode dient, durch welche die, in Reaktion zu bringenden Gase durchgeleitet werden³⁾, oder bei welchen man den für die Reaktion erforderlichen Kohlenstoff in feinverteilter fester Form mit dem Stickstoff und Wasserstoff in den Lichtbogen einführt⁴⁾. Stickstoff wird im Überschuß verwendet (65—75 % N₂ + 25—35% Vol. H₂)⁵⁾.

Ob dieses Verfahren zu brauchbaren Resultaten geführt hat, ist nicht in die Öffentlichkeit gedrungen, es ist dies aber zu bezweifeln, obgleich Smith und Hutton festgestellt haben, daß Kohle, Stickstoff und Wasserstoff zwar unter 1800 Grad keine Blausaure bilden, daß solche aber bei höherer Temperatur auftritt, und daß ihre Bildung mit steigender Temperatur ziemlich rasch zunimmt⁶⁾.

Berthelot stellte⁷⁾ Blausaure im Flammenbogen aus Methan und Stickstoff nach



hei, beobachtete aber dabei eine starke Rußabscheidung, welche die Reaktion stört. Möckel zeigte dann⁸⁾, daß die Rußabscheidung bei Anwendung eines großen Überschusses an Stickstoff ausbleibt. Er erhielt im Flammenbogen mit Wechselstrom aus einem Gemisch von 20% Methan, 10% Wasserstoff und 70% Stickstoff bis zu 19% Blausaure, die danach mit quantitativer Materialausbeute hergestellt wurde. Die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt in Frankfurt am Main will zur technischen Herstellung von Blausaure Gasgemische unter Druck in der Hochspannungsflamme behandeln. Sie verwendet z. B. ein Gemisch von 5,3% Kohlenoxyd, 18,3% Methan, 33,7% Wasserstoff und 42,7% Stickstoff. Durch die Stei-

¹⁾ D. R. P. 197 394 (1906).

²⁾ Chemical News XXXIX 282

³⁾ D. R. P. 228 539 (1908) 255 073 (1911)

⁴⁾ D. R. P. 229 057 (1908)

⁵⁾ D. R. P. 260 599 (1911)

⁶⁾ Transactions Amer. Electrochem. Soc. Albany 30 IV 1908 Z f angewandte Chemie XXI 1568 (1908)

⁷⁾ Liebigs Ann. CL 60, Hoyermann, Chem. Ztg. XXVI 70.

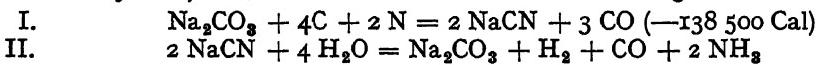
⁸⁾ Z f Elektrochem. XVII 877

gerung des Druckes von 1 auf 1,6 Atmosphäre soll die Ausbeute an CNH von 16—17 g auf 21 g gesteigert werden¹⁾, (10 g HCN pro Kilowattstunde erhalten König und Hubbuch²⁾ aus $C_2H_2 + H_2$ Gemisch bei großem N₂-Überschuß im magnetisch ausgeblasenen Bogen).

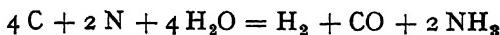
Das Konsortium³⁾ verwendet den Kohlenstoff als solchen oder in Form von Kohlenwasserstoffen und bringt Metalldampfe in den Lichtbogen zur Herstellung langer und stabiler Entladungen.

Die Blausäure dient fast ausschließlich als Zwischenprodukt für die Herstellung von Zyaniden usw. und eine Reihe von Bemühungen sind darauf verwendet worden, Zyanide auf diesem elektrothermischen Wege herzustellen. Da ihre Erzeugung Bucher und der Nitrogen-Products Co. in Providence, aus Natriumkarbonat, Kohle und Stickstoff bei Gegenwart von Eisen und Anwendung von hoher Temperatur⁴⁾ tatsächlich gelungen ist, scheint die Durchführung dieser stark endothermischen Reaktion, oder eines analogen Prozesses auf elektrothermischem Wege technisch möglich zu sein und die Nitrogen Products Co. hat in der Tat eine Versuchsanlage in Niagara-Falls aufgestellt, um die Durchführung des Bucher-Verfahrens auf elektrothermischem Wege zu erproben.

Die gewonnenen Zyanide sollen zur Bildung von Ammoniak, durch Aufspaltung mit Wasser unter 600 Grad verwendet werden. Geht man bei der Reaktion von Bariumkarbonat oder Natriumkarbonat (mit Eisenschwamm als Katalysator) aus, so erhält man nach den Gleichungen:



einen Kreisprozeß. Man braucht den nach der Ammoniakspaltung zurückbleibenden Produkten nach dem Trocknen nur wieder Kohlenstoff und Stickstoff zuzuführen, um die Reaktion zu erneuern. Man hat in dieser Reaktionsfolge somit einen Weg gefunden, den Luftstickstoff unter Aufbrauch von Kohle (und sonst keinen Stoffes als Wasser) in Ammoniak neben Kohlenoxyd und Wasserstoff überzuführen, denn die Addition der Gleichungen I und II ergibt



und viele sind der Ansicht, daß dieses Zyanidverfahren bedeutend billiger, einfacher und betriebssicherer werden kann, als alle andern Methoden zur Herstellung von Ammoniak aus Luftstickstoff⁵⁾.

In Europa hat vor allem Thorssell diesen Prozeß bearbeitet. Er begann seine Versuche im Jahre 1910. Zwei Jahre später wurde die Aktiobolaget Kväfveindustrie in Göteborg gegründet, welche 1912 einen Versuchsbetrieb in Bohus bei Göteborg aufnahm und auf Grund desselben 1914 eine Fabrik errichtete, die allerdings sehr bald infolge Schwierigkeiten der Materialbeschaffung und dann eines Fabrikbrandes ihren Betrieb

¹⁾ D R P 360 891 (1922) 352 979 (Stabilisierung der HCN durch Oxalsäure)

²⁾ Z f Elektrochemie XXVIII 202

³⁾ D R P 263 692, 268 277

⁴⁾ J. E. Bucher The Fixation of Nitrogen J of Ind and Eng Chem 1917, 233—253.

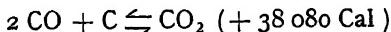
⁵⁾ cf. Parson J Ind. Enz. Chem. IX 833 ff.

unterbrechen mußte. Über die Richtlinien des Verfahrens hat T. h. Thorsseil¹⁾ in einem Vortrag vor der Technischen Gesellschaft in Göteborg ausführlich berichtet. Man entnimmt seinen Mitteilungen, daß die Reaktions temperatur (in Übereinstimmung mit Bucher l. c.) bei der Bariumverbindung 1050, bei der Natriumverbindung 930 Grad beträgt. Die anhaltend hohen Brennstoffpreise haben dazu geführt, daß man zur elektrischen Erhitzung übergegangen ist. Mit derselben hat man auf einen praktischen Energieverbrauch von 12—15 KW-Stunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs zu rechnen (theoretisch 6—8 KW-Stunden). Die Zyanidbildung wird durch Kohlenoxyd verlangsamt und sie schreitet umso trager vor, je mehr Zyanid bereits gebildet ist. Um die verzögerte Wirkung des Kohlenoxyds abzuschwachen, arbeitet man mit größerem Stickstoffüberschuß und trachtet, zur Sicherung des gleichmäßigen Fortschritts der Reaktion in den einzelnen Teilen des Ofens die kohlenoxydreicheren Gasanteile, mit den zyanidarmsten Schichten zusammen zu bringen, was im kontinuierlichen Prozesse durch Gegeneinanderführung zu erreichen ist.

Die Reaktionsmassen sind vor der Einführung in den Ofen fein zu pulvern. Ein Zusatz von Eisen bewirkt bei der Behandlung von Natriumkarbonat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei 930 Grad bereits so groß ist, wie sie, ohne Eisen, erst bei 1000—1100 Grad wird. Kohle kann bei der Reaktions temperatur Natriummetall aus Soda freimachen, das sich mit dem Eisen legieren kann, welches auch Kohlenstoff aufnimmt, die katalytische Wirkung beruht wahrscheinlich auf die dadurch bewirkte Verteilung, Durchmischung und Annäherung beider Stoffe. Daraus kann es auch verständlich werden, daß die Zyanisierung von Bariumkarbonat, nach Thorsseil (l. c.) durch Eisen nicht beschleunigt wird, da Bariummetall unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden kann.

Das billigste Verfahren der Herstellung des Stickstoffs besteht nach Thorsseil darin, der Luft den Sauerstoff durch hocherhitzten Eisenschwamm zu entzünden. Eine dauernd wirksame Sauerstoffbindung erzielt man mit gepulvertem Eisenschwamm, welcher mittels zugeschlagener Soda, die zugleich als Bindemittel und als Aktivierungsmittel dient brikettiert wird. Bei der Herstellung von 1 kg Stickstoff aus Luft werden 0,24, bei der Isolierung aus den sauerstoffarmen (z. B. 5%igen) Abgasen 0,05 kg Koks verbraucht.

Eisenschwamm beschleunigt aber auch die Einstellung des Gleichgewichtes



wie Bucher (l. c.) schon ausführlich festgestellt hatte. Das bei der Zyanisierung abgeschiedene Kohlenoxyd setzt sich beim Vorbeistreichen am Eisenkontakt, der Gleichgewichtslage der jeweiligen Temperatur entsprechend, zum Teile zu Kohlensäure, unter Abscheidung fein verteilten Kohlenstoffs, um. Dieses Gleichgewicht liegt bei 1050 Grad fast ganz auf Seite der Kohlenoxyds bei 500 Grad fast ganz auf Seite der Kohlensäure.

Im kontinuierlichen Betrieb in großem Maßstabe stehen die Mengen Kohlensäure : Kohlenoxyd im Gasgemisch nach Thorsseil im Mittel im Verhältnis 3 : 1.

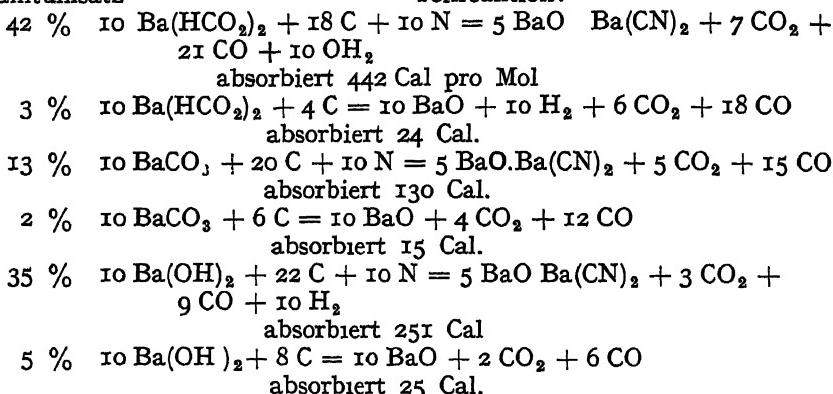
¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1920, 239, 245, 251

Die Reaktion I wird bei ihrer technischen Durchfuhrung in gewissem Umfange von einer Reihe von Nebenreaktionen begleitet, welche dazu fuhren, daß sich im Ruckstande nach der Ammoniakgewinnung neben Karbonat auch Hydrat und Formiat vorfindet, welche mit dem Karbonat in den Ofen zurückgeföhrt werden. In demselben spielt sich also keine so einfache Reaktion ab, als wie durch die Gleichung I dargestellt wird, sondern es gehen nebeneinander verschiedene Umwandlungen vor sich, welche Thorssell, ihrem Verlauf und ihrem Anteil nach in untenstehenden Reaktionsschemen zusammenfaßt. Bei der Behandlung von Bariumkarbonat erhält man nur langsam Zyanid, während sich hingegen das basische Zyanid $\text{BaO} \cdot \text{Ba}(\text{CN})_2$ glatt bildet, welches für den angestrebten Prozeß ebensogut entspricht¹⁾.

Reaktionsschema.

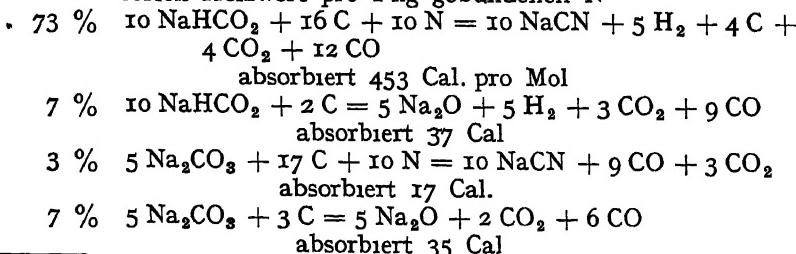
Anteil am
Gesamtumsatz

Teilreaktion:



Gesamt-Kalorienverbrauch 887 Cal. pro 137,4 g Ba bzw 126 g gebd. N. entspr. 7040 Cal, od 1,76 kg Kohle oder 8,2 Kilowattstunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs

Die entweichenden Gase haben 1499 Cal entspr 11900 Kalorien Heizwert pro 1 kg gebundenen N



¹⁾ A skenasy u Grude haben (Z f Elektrochem 1922, 130 daselbst auch Literaturübersicht) die Einwirkung von N_2 auf ein Gemenge von BaO und C untersucht. Sie halten es für unwahrscheinlich, daß sich dabei primär Karbid bildet, aus welchem bei 1300-1400° Zyanid entsteht und bei hoherer Temperatur Zyanamid, die Bildung des letzteren nimmt mit der Temperatur rasch zu, dagegen bilden sich bei 1300 bis 1400° maximal bis zu 65% Zyanid in 15-30 Minuten und diese Menge wird bei Temperatursteigerung nicht überschritten

4%	$10 \text{ NaOH} + 18 \text{ C} + 10 \text{ N} = 10 \text{ NaCN} + 2 \text{ CO}_2 + 6 \text{ CO} + 5 \text{ H}_2$ absorbiert 17 Cal.,
6%	$10 \text{ NaOH} + 4 \text{ C} = 5 \text{ Na}_2\text{O} + 3 \text{ CO} + \text{CO}_2 + 5 \text{ H}_2$ absorbiert 20 Cal.

Gesamt-Kalorienverbrauch 579 Cal. pro 320 g Na bzw. 112 g gebd. N. entspr. 5160 Cal., oder 1,52 kg Kohle oder 6 Kilowattstunden pro 1 kg gebundenen Stickstoffs.

Die entweichenden Gase haben einen Heizwert von 988 Cal. entspr. 8820 Cal. Heizwert pro 1 kg gebundenen N.

Die hier errechneten Zahlen lassen sich praktisch natürlich nicht ohne Verlust erreichen, doch kann man, nach Thorssell, ohne Rücksicht auf die Verluste durch Strahlung und Leitung mit 10 KW-Stunden und inklusive der Ofenverluste mit 12—15 KW-Stunden auskommen. Die Ofen temperatur ist so niedrig, daß sich der Wärmeinhalt der Abgase größtenteils zur Dampferzeugung, Trocknung usw. ausnutzen läßt, eine 60 %ige Ausnützung dieser Energie liefert aber soviel Kalorien, als die Einleitung der Zyanisierung erfordert.

Die Verbrennungswärme der Heizgase, welche bei der Zyanisierung und der Ammoniakentwicklung abgespalten werden, ist eben größer als die Wärmebindung, welche beim Umsatz statt hat. 3 CO liefern bei der Verbrennung zu Kohlensäure 200 000 Cal., während die Zyanisierung nur 138 500 Cal verbraucht. Nutzt man also die Verbrennungswärme und den Wärmeinhalt der heißen abziehenden Gase auch nur zu einem großen Teile aus, so kann man den Prozeß ohne äußere Energiezufuhr durchführen.

Um die Ansammlung von Verunreinigungen (aus den Aschen der Kohle usw.) zu verhindern, welche bei der steten Wiederverwendung der Charge bald das zulässige Maß überschreiten würden, reinigt Thorssell¹⁾ die Rückstände der Ammoniakentwicklung von den schlackenbildenden Substanzen, insbesondere von Kieselsäure, Tonerde usw., ehe er das Material mit erneutem Kohlezuschlag dem Ofen wieder aufgibt; denn die Kieselsäure braucht Karbonat unter Silikatbildung auf und wurde die Masse bald inaktiv machen, die Tonerde schadet in ähnlicher Weise durch Bildung von Aluminaten usw. Die Fallung dieser schädlichen Bestandteile soll durch Säuren erfolgen, welche nur C, H, N oder O enthalten dürfen, sie wird deshalb bei Behandlung der Natriumverbindung vorzugsweise durch Kohlensäure vorgenommen, welche in der Kalte freilich, besonders aus verdunnteren Lösungen zur Abscheidung eines Niederschlages in gallertartiger, schwer filtrierbarer und waschbarer Form führt, bei höherer Temperatur und eventuell hoherem Druck aber eine Fallung in pulverformiger Form bewirkt, in welcher sich die Präzipitate leichter entfernen lassen. Nimmt man Erdalkalien, also vorzugsweise Bariumverbindungen in Behandlung, so kann die Fallung allerdings nicht mittels Kohlensäure erfolgen, weil das schwer lösliche Erdalkalikarbonat selbst mit in den Niederschlag gelangen würde und von der ausgefallenen Kieselsäure usw. erst recht nicht zu trennen wäre. In diesem Falle soll Ameisensäure oder Essigsäure verwendet werden, welche allerdings wesentlich teurer ist. Beim Fallen mit Essigsäure geht Bariumkarbonat, Bariumhydrat usw.

¹⁾ D. R. P. 321 662 der Aktiebolaget Kvarfveindustri.

in gelöstes Azetat über, das eingedampft wird und beim Erhitzen Karbonat zurückbildet.

Da das Kontaktmaterial wiederholt benutzt wird, kann man sich zu seiner Herstellung auch verhältnismäßig teurer Salze bedienen, z. B. des Oxalats¹⁾. Man trankt dann Kohle (vorzugsweise Holzkohle) mit der Oxalatlösung, trocknet und reduziert durch langsame Erhitzung auf 500—550 Grad. An

Stelle von Eisen sollen sich auch andere Metalle verwenden lassen, wie Mangan, Nickel, Kupfer usw.

Obgleich die Reaktion im elektrischen Ofen bei relativ niederen Temperaturen (930—1100 Grad) vor sich geht, bietet die Konstruktion desselben nicht geringe Schwierigkeiten, weil der elektrische Strom leicht den Innenwänden des Erhitzungsraums entlang läuft, wenn sich Schmelze an dieselben anlegt, und sie dann, von der korrodierenden Wirkung der Alkalien oder Erdalkalien unterstützt, bald zerstört.

Eine Ofenkonstruktion von A. R. Lindblad²⁾ sucht dies zu verhindern. Um das

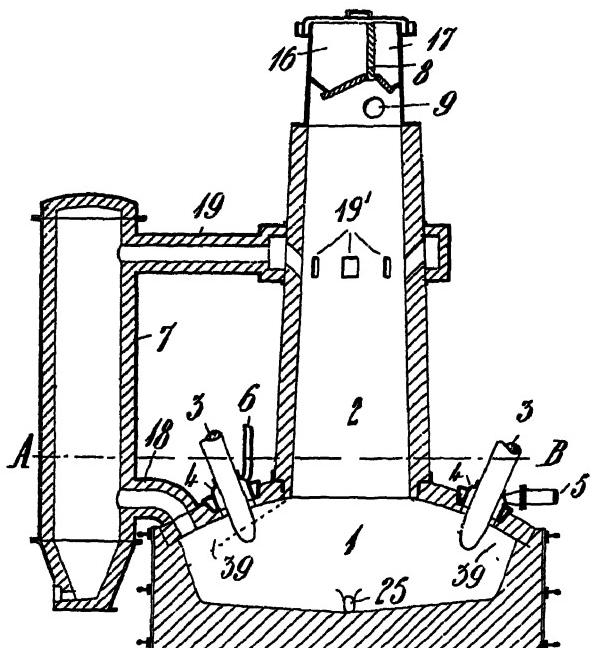


Abb. 191.

Herabfließen der Schmelze an den Wänden auszuschließen, wird der Heizraum nicht mehr zylindrisch oder schachtformig ausgebildet, sondern seine Wände erhalten dort, wo sich Schmelze bildet, eine nach oben und unten divergierende Neigung (Abb. 191). Dadurch wird verhindert, daß die Schmelze an die Wand fließt und der Strom wird gezwungen, seinen Weg durch die Beschickung zu nehmen.

Oberhalb des Schmelzraumes 1 ist ein Schacht 2 (zum Nachfüllen des Materials) angeordnet. Die Elektroden 3 werden durch die Decke des Schmelzraumes eingeführt und sind an ihrer Eintrittsstelle durch wasserdruckflossenen Mantel 4 geschützt, der so geformt ist, daß man auch das Gas (durch Rohrleitung 5 und 6) rings um die Elektroden einblasen kann. Das mit den Abgasen abziehende dampfförmige Zyanid kondensiert sich in 7 und kann daraus

¹⁾ D. R. P. 325 878 der Aktiebolaget Kvafveindustri

²⁾ D. R. P. 293 904, das D. R. P. 311 864 beschreibt die Verwendung von Feldspat od. dgl.

entleert werden, während das unkondensierte Gas weiter durch 19, 19¹ nach der Abzugsöffnung 9 gelangt. 16 ist die Eintragsöffnung für Holzkohle, 17 für Pottasche oder Soda.

Durch das Einblasen von Gas um die Elektroden wird einerseits be- zweckt, die Kühlung derselben auf eine Weise zu bewirken, welche keine Energie verbraucht, anderseits soll dadurch die Bildung von Krusten oder Brücken um die Elektroden verhindert werden, welche die Regulierung er-

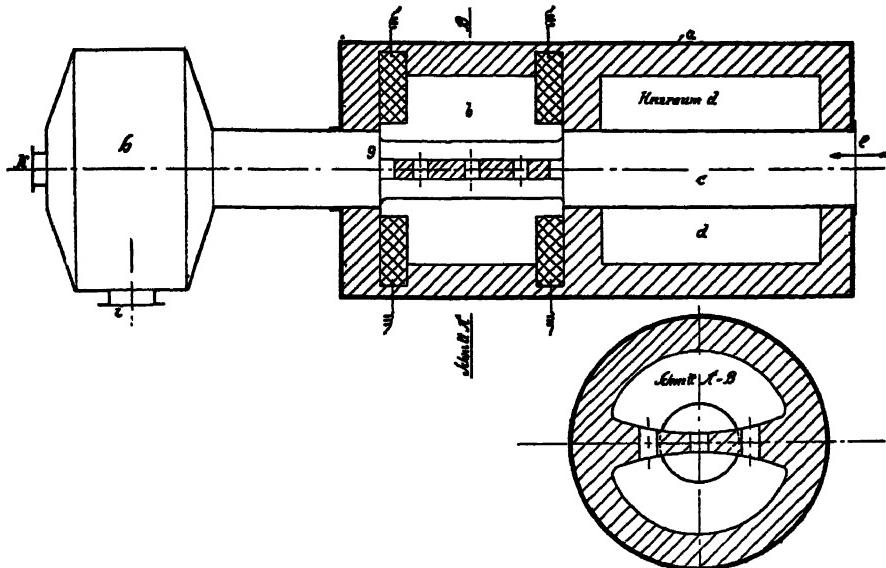


Abb. 192.

schwert und Nebenschlusse zur Ofenwand verursachen kann. Die Elektroden 3 werden vielmehr mit der Beschickung nur an Stellen in Berührung gebracht, wo diese weder an der Innenwandung noch am Gewölbe des Ofens anliegt.

Die Aktiebolaget Zyanid, welche sich in Stockholm gebildet hat¹⁾ soll diese Ofenkonstruktion benutzen, hingegen verlautet es, daß die Kavfe-industrie ihren Betrieb stillgelegt hat. Ein Zusammenschluß dieser Gesellschaft mit den Trollhattan Zyanidwerk sollte dem Ausbau der Werke und der Einführung des Thorsseil-Verfahrens in beiden Anlagen dienen, da das erforderliche Kapital aber zunächst nicht aufgebracht worden ist, stellte man den Betrieb ein²⁾.

Die chemische Fabrik Griesheim-Elektron will im Gegensatz hierzu ein vorzugsweise mit Braunkohle oder Torf³⁾ als kohleführendes Material hergestelltes Pulvergemisch oder Briketts, welche aus diesem Ge-

¹⁾ Chem Ztg 1915 S 600

²⁾ Z f angewandte Chem 1920 II 1160

³⁾ D R P. 305 613 Askenasy will hingegen möglichst aschefreie Kohle, wie Ruß, Petrolkoks usw. verwenden. D.P.P 382 041 (1922).

misch geformt sind, in einem Drehofen behandeln, indem sie sie erst auf ca. 700—800 Grad vorwärmt und dann erst der direkten elektrischen Widerstandserhitzung unterwirft.

Durch die Erhitzung auf 700—800 Grad wird ein Gemisch von Bariumkarbonat und Kohle leitend genug, daß man es ohne Kohlenüberschüß der direkten Widerstandserhitzung aussetzen kann. Vorgeheiztes Gemisch soll bei dreistundiger Erhitzung auf 1200 Grad ein Produkt liefern, das 7,8 % Stickstoff enthält, während ein kalt mit Kohleüberschüß eingeführtes Gemisch unter denselben Bedingungen nur ein Produkt mit 3,2 % Stickstoff liefern soll.

Der Ofen¹⁾ besteht aus einem Drehrohr *a* (Abb. 192), welches aus dem elektrisch beheizten Teil *b*, dem Vorwarmerraum *c* und dem Heizraum *d* besteht, welcher *c* ringförmig umschließt. Das Gut wird bei *e* in den Vorwarmerraum *c* geführt und durch die aus dem Reaktionsraum kommenden Gase, evtl. auch von andern vorgewärmt, es gelangt dann in den elektrisch geheizten Reaktionsraum *b*, der mit passenden Mischvorrichtungen (z. B. gelochte Scheidewände) ausgerüstet ist, durch welche das Gut über den Gesamtquerschnitt des Raumes möglichst gleichmäßig verteilt wird. Das fertige Produkt wird bei *g* abgeführt und gelangt in den Sammelraum *h*, der mit einer verschließbaren Öffnung *i* für die Entnahme versehen ist. Der Stickstoff wird im Gegenstrom bei *k* in *h* eingeleitet, gelangt durch *g* und *b* nach *c* und wird von dort in den Heizraum *d* geführt. Das Kohlenoxyd des erhaltenen Gasgemisches dient hier zur Vorwärmung von *c*, und wird in *d* selbst oder außen vollends verbrannt. Aus dem dabei entstehenden Kohlensaure-Stickstoffgemisch wird der Stickstoff durch Absorption der Kohlensaure isoliert und in den Prozeß zurückgeführt²⁾.

Die übertriebenen Hoffnungen, welche manche auf die Zyanidverfahren setzten, scheinen sich bisher nicht verwirklicht zu haben, zwar haben einige Verfahren schon festen Fuß gefaßt, doch haben sie noch keine allzu bedeutenden Erfolge aufzuweisen gehabt. Die Öfen scheinen noch nicht ganz zufriedenzustellen. Abgesehen von technischen Schwierigkeiten, welche die Erhitzung zäher, schlecht wärmeleitender Massen auf 1000 Grad verursacht, bildet die Notwendigkeit, so große Materialmengen in stetem Kreislauft durchzutreiben ein technisches Hindernis, welches diese Verfahren, als Ammoniakverfahren weniger rationell erscheinen läßt³⁾. Wenn auch von vielen Seiten⁴⁾ die Ansicht ausgesprochen wird, daß den Zyanidverfahren die Zukunft gehore, so gehört ihnen doch die Gegenwart noch nicht

¹⁾ D R P 359 773 (1922)

²⁾ D R P 305 612

³⁾ A z B. Caro, Chem. Ind. 1927 S 182

⁴⁾ In seinen bekannten Berichten (J Ind Eng Chem IX, 833 ff.) gibt z B Parson der Ansicht Ausdruck, daß der Stickstoff auf diesem Wege billiger gebunden werden könnte, als nach irgend einem andern synthetischen Prozeß, und daß die Zyanidverfahren für den Stickstoffmarkt der Welt noch sehr in Betracht kommen werden

Nachträge und Ergänzungen.

Carborundum und Korund.

Ein Vorschlag von Reitz, bei der Carborundumherstellung Fluorverbindungen als Katalysatoren zu verwenden, dürfte schon wegen der erheblichen Komplikationen, welche die dann erforderliche Umschließung des Ofens zur Verhinderung des Auftretens schädlicher Gase verursachen muß, kaum besondere technische Vorteile bieten (D. R. P. 431 759).

Hat die Fabrikationsweise des Carborundums in den letzten Jahren keine wesentlicheren Anderungen erfahren, so wird die Verwendung des Produktes eine immer vielfältigere, besonders, seitdem man allerhand Formkörper aus Carborundum herzustellen versteht (Tiegel, Mahlsteine, segmentförmige Mahlsteine für Holzschliff u. dgl. mehr hochfeuerfeste Stoffe¹⁾ usw.), welche den gestellten Ansprüchen gut entsprechen. Gebr. Siemens & Co. stellen Formkörper beispielsweise dadurch her, daß sie Carborundumpulver mit einem Bindemittel (z. B. Tragant evtl. unter Wasserglaszusatz) zu einer plastischen Masse anmachen und durch eine Strangpresse treiben (D. R. P. 438 065).

An neuen analogen Produkten, deren Fabrikation in Angriff genommen wird, sind Zirkonkarbid (U. S. A. Pat. 1 576 275) und Borkarbid (D. R. P. 408 354) zu nennen, deren ersteres nach dem angeführten, von Hartmann herührenden Patent in den Werken der Carborundum - Co. hergestellt werden soll, während die Darstellung des zweiten Produktes in einem deutschen Werke erprobt werden soll

Die Norton - Co. vereinfacht die Herstellung tonerdehaltiger Schleifmittel dadurch, daß sie der Tonerde, welche, wie sonst möglichst geringen SiO₂- und TiO₂-Gehalt aufweisen soll, bis zu 15% Eisenoxyd zusetzt. Dieser Zusatz erleichtert den Schmelzprozeß ohne, wie es heißt, die Qualität des Produktes als Schleifmaterial herabzusetzen.

In diesem Zusammenhange ist auch auf das wichtige Verfahren Haglund hinzuweisen²⁾, welches die Herstellung reiner Tonerde im elektrischen Ofen anstrebt. Versuche, welche im Laboratorium ausgeführt worden sind, sollen ergeben haben, daß das Verfahren nicht nur wirtschaftlicher sei, sondern daß es auch die Aufbereitung armerer Bauxite als nach anderen Verfahren noch ermöglicht.

Der Bauxit soll dazu in Gegenwart von Aluminiumsulfid im kontinuierlich betriebenen elektrischen Ofen mit soviel Kohlenstoff behandelt werden, als

¹⁾ cf Kleinschmidt, Tonindustrie-Ztg 1925 S 1277

²⁾ D. R. P. 407 927 Schweiz Pat. 107 250 F Pat. 567 481, 596 293 Ind. Engin Chem. 1926 Einen Vorläufer findet das Verfahren von Halvorsen Norv Pat 21010

zur Reduktion seiner Verunreinigungen (hauptsachlich Eisenoxyde, Kieselsaure usw.) erforderlich ist. Wahrend reines Aluminiumoxyd erst bei 2200 Grad schmilzt, liefert das im H a g l u n d-Ofen gebildete Gemisch mit 15—25% Aluminiumsulfid eine bei der Temperatur des Ofens dunnlüssige Schmelze, welche sich leicht abstechen, von den gleichzeitig entstandenen Silizium-Eisenlegierungen trennen läßt usf. Durch Behandeln der abgekühlten, erstarrten und zerkleinerten Schmelze mit Wasser bildet das Aluminiumsulfid Aluminiumhydroxyd, während Schwefelwasserstoff entweicht. Das gewonnene Produkt wird weiter mechanisch aufbereitet und mit warmer Schwefelsaure gereinigt, der Schwefelwasserstoff für Aluminiumsulfidherstellung oder Schwefelgewinnung verwendet. Das Produkt soll nur

0,02% SiO_2 ,
0,18%—0,26% TiO_2 ,
0,16%—0,20% S,
0,0% —0,12% Fe_2O_3

enthalten. Bei billiger Kraft sollen die Herstellungskosten etwa 75 % derjenigen betragen, welche nach dem B a y e r-Prozeß aufzuwenden sind.

Zu erwähnen sind auch die aussichtsvollen Versuche der Herstellung von sog. S c h m e l z - Z e m e n t, welche greifbare Resultate zu liefern beginnen. Da diese Verfahren erst in ihrer Entstehung begriffen sind und sich noch nicht vollständig überblicken lassen, wäre es verfrucht, sie eingehender zu beschreiben.

Kalziumkarbid.

Die Gesamtproduktionsfähigkeit Deutschlands an Kalziumkarbid wird auf 500 000 t im Jahre geschätzt, die wirkliche Produktion blieb in den letzten Jahren hinter dieser Zahl zurück. Der Eigenbedarf für autogene Schweißung soll auf 60—70 000 t im Jahre gestiegen sein, etwa 40—50 000 t werden zur Herstellung organischer Produkte über Azetylen verbraucht, rund 300 000 t können auf Kalkstickstoff verarbeitet werden. Die Ausfuhr ist von 12 000 t im Jahre 1925 auf 8450 t im Jahre 1927 zurückgegangen, doch durfte dies hauptsächlich darauf zurückzuführen sein, daß der am starksten importierende Staat, Großbritannien, mehr Karbid aus Norwegen und weniger aus Deutschland eingeführt hat.

Norwegen, welches über sechs Karbidwerke verfügt, stellt etwa 100 000 t her, wovon etwa ein Drittel, und zwar hauptsächlich nach England ausgeführt der Rest zum größten Teil auf Kalkstickstoff verarbeitet wird.

Schweden erzeugt etwa 45 000 t, Frankreich 110 000 t und verwendet davon etwa 40 000 t für Zyanamidherstellung, 10 000 t für Essigsäurebereitung, seine Ausfuhr an Karbid ist von 11 700 t im Jahre 1925 auf 18 700 t im Jahre 1926 gestiegen, doch dürfte diese Steigerung eher auf den Geldstand als auf technische Momente zurückzuführen sein.

Die Schweiz wäre imstande, etwa 120 000 t zu erzeugen, doch erreicht ihre wirkliche Produktion nur ein Drittel dieser Menge. Dagegen hat sich die Karbidproduktion Polens von 1923—1927 verdreifacht (von 35 000 auf zirka 100 000 t).

Die Verwendung der S o d e r b e r g-Elektroden bewahrt sich dauernd und wird immer allgemeiner, diese wichtige Erfindung wird auch fortlaufend

in manchen Einzelheiten ausgebildet, so strebt die Eigentümerin des Verfahrens nach dem D. R. P. 420 035 an, eine noch bessere Verbindung der neu aufgestampften Masse mit dem oberen Teil der Elektrode zu erzielen, nach dem Schweiz. Pat. 111 653 eine Masse zu verwenden, welche ohne vorheriges Stampfen durch bloße Wirkung der Ofenwärme ohne Druckanwendung zusammensinkt und eine dichte, feste Elektrodenkohle dabei liefert. Die Alex. Wacker - Gesellschaft will die beim Brennen entstehenden Gase nicht mehr durch Locher im Mantel, sondern durch ein Röhrensystem ableiten, welches beim Aufstampfen der Elektrodenmasse ausgebildet wird und das die Gase nach innen, statt nach außen, sodann aber aufwärts führt (D. R. P. 409 029).

Die Bestrebungen, den Ofenbau weiter wesentlich zu verbessern, insbesondere völlig abgedeckte Öfen in Betrieb halten zu können, haben keinen bedeutenderen Fortschritt zu verzeichnen und so halten sich die Neuerungen der allerletzten Zeit in engen Grenzen, in der Ausbildung mancher Details, z. B. der Verstellvorrichtungen für Elektroden (cf. z. B. D. R. P. 428 631) der Bauart der Pfannen für den Abstich usf.

Kalkstickstoff.

Deutschlands Erzeugung an Kalkstickstoff beträgt nach Frank über 100 000 t N, diese Menge wird fast restlos in Deutschland selbst für Düngzwecke verwendet, deckt etwa 27% seines Gesamtstickstoffbedarfes (390 000 t) und erreicht zirka 18% der Gesamterzeugung an Stickstoffdüngemitteln.

Die nachstgrößte Produktion dürfte unter den europäischen Staaten Polen, unter den außereuropäischen Japan und Canada aufweisen. Ersteres stellt etwa 100 000 t her und ebensoviel durfte in der American Cyanamid Co in Niagara Falls erzeugt werden. Dagegen stellen die Vereinigten Staaten keinen Kalkstickstoff her, obwohl sie über die größte Kalkstickstoffanlage der Welt, der Fabrik Muscle Shoals verfügen. Diese, zu Ende des Krieges gebaute Anlage stand vielmehr nur durch kurze Zeit in Betrieb und wurde schon 1919 stillgelegt

Nur ein Teil des erzeugten Kalkstickstoffs wird als solcher abgesetzt und verwendet, ein großer Teil wird in den meisten Ländern in Ammoniak- bzw. in Ammoniaksalze übergeführt (s. Seite 198 ff.), doch wird die Konkurrenz des Kontaktverfahrens immer fühlbarer. Immer wichtiger wird aber die Herstellung von Harnstoff aus Kalkstickstoff. Außer der IG erzeugt jetzt auch die Union Carbide Co in Niagara-Falls Harnstoff aus Kalkstickstoff in einer Versuchsanlage nach dem Lindholm-Verfahren. Letzteres setzt zunächst Cyanamid in bekannter Art aus dem Kalkstickstoff mittels Kohlensäure in Freiheit, führt aber die Hydratisierung der wenig beständigen Cyanamidslösung möglichst rasch mittels etwas Schwefelsäure aus. Die Schwefelsäure wird dann neutralisiert, die Lösung abfiltriert, zu einem Sirup eingedickt, welcher zur Hauptsache aus geschmolzenem Harnstoff besteht usw. Das Produkt, welches die genannte Gesellschaft erzeugt, enthält etwa 44% Gesamtstickstoff (davon freilich 1% in Form von Dizyandiamid).

In der Schweiz wird ein Phosphat-Harnstoff-Dungemittel „Phosphazot“ aus Kalkstickstoff hergestellt, andere Mischdünger werden durch Zufügen einer geglühten Mischung von Rophosphat, oder Thomasschlacke, Kaliumsalz und organischen Massen hergestellt (z. B. U. S. A. Pat. 1 598 638), durch Mischen mit Superphosphat und Ammoniumsulfat (U. S. A. Pat. 1 599 226) usf. Nicht jede derartige Mischung ist aber mit Vorteil zu verwenden, so haben J a c o b und B r a h a m¹⁾ z. B. nachgewiesen, daß ein Zusatz saurer Phosphate dazu führt, daß Kalkstickstoff zu großem Teil beim Lagern in Guanylharnstoff und Dizyandiamid übergeht, welch letzteres nicht nur als Dungemittel unwirksam bleibt, sondern bei höheren Gehalten (über 5%) sogar schädlich, wenn nicht geradezu giftig wirkt. Demgemäß wird die von mehreren Seiten ausgesprochene Forderung immer mit großerem Nachdruck wiederholt, man möge den Dungewert eines Kalkstickstoffs nicht allein nach seinem Gesamtstickstoffgehalt beurteilen.

Über die Herstellung von Zyaniden aus Kalkstickstoff siehe weiter unten.

Auch Stickoxyde sucht man aus Kalkstickstoff herzustellen, indem man ihn mit Luft oder Sauerstoff, gegebenenfalls bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern (z. B. Kupferoxyd), bei etwa 400 Grad verbrennt.

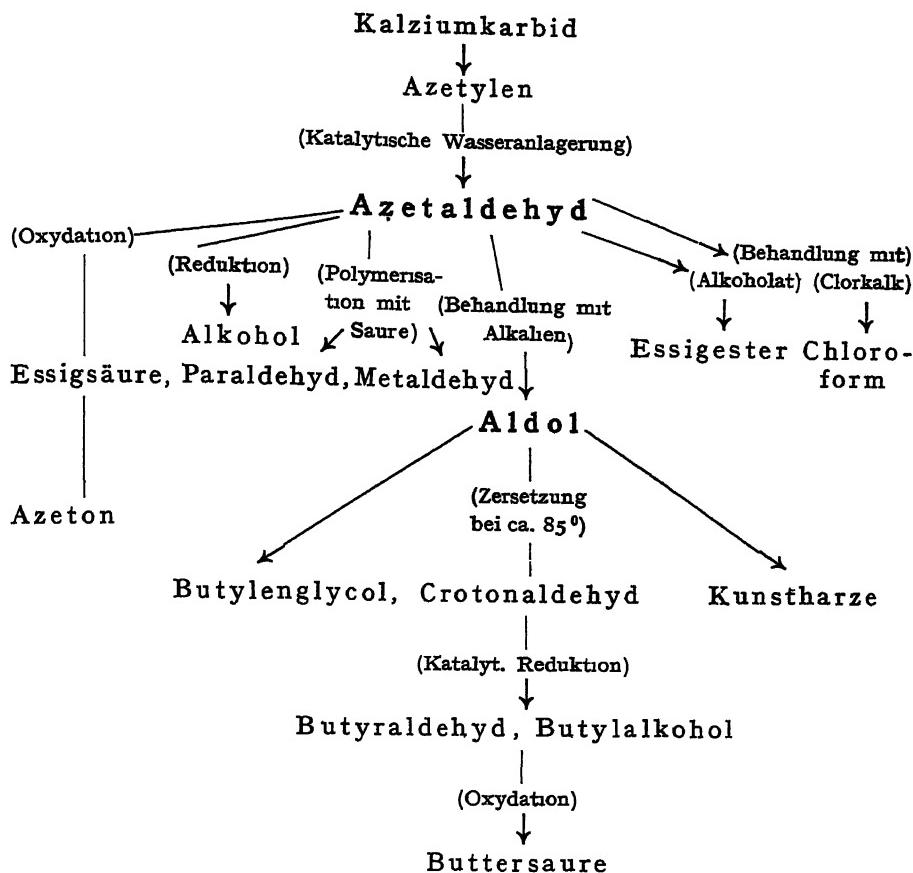
Azetylenverwertung.

In steter Fortentwicklung steht auch die Industrie organischer Stoffe, welche Azetylen aus Ausgangsstoff benutzen. Die Darstellung von Azetaldehyd aus Azetylen, welche seit 1916 in sehr großem Maßstabe ausgeführt wird, stellt heute ein gut ausgebildetes Verfahren vor, der große Bedarf an Azeton und Essigsäure hat die industrielle Entwicklung dieser Synthese sehr gefordert, welche in Burghausen von der Alex Wacker - Ges., in Knapsack, Visp (Elektrizitätswerk Lonzia) in Villadossola (Italien), Bozel (Frankreich), Montreal (Canada, Can. Electro Products Co.) u. s. f. ausgeübt wird. Gegenwärtig dürfte Überproduktion vorhanden sein. Man arbeitet mit Azetylenüberschuß bei 50—80 Grad in Quecksilber-salzhaltiger Schwefelsäure von 15—35 %. Der Quecksilberschlamm, welcher mit der Zeit ausfällt, wird zur Regenerierung des Katalysators entweder durch Erhitzen und Trocknen in metallischen Regulus überführt und dann oxydiert, oder die Regenerierung findet während des Prozesses selbst durch Ferrisalz statt.

Die nachfolgende Übersicht faßt die wichtigsten Methoden der Weiterverarbeitung des Azetaldehyds zusammen, deren detailliertere Besprechung in das Gebiet der organischen Technologie fallen würde.

Aus allen diesen eifrig geforderten Bestrebungen, Kalziumkarbid bzw. Kalkstickstoff in andere Verbindungen überzuführen bzw. zu veredeln kann man ermessen, welch harten Kampf diese Industrie gegen die Kontaktverfahren zu bestehen hat, der Erfolg, welchen ein großer Teil dieser Bestrebungen heute schon aufzuweisen hat, beweist aber, daß dieser wichtige elektrothermische Prozeß kaum mehr aus seiner Stellung zu verdrängen sein wird.

¹⁾ Ind Eng. Chem XVII S 64



Die Oxydation des Luftstickstoffs.

Wie der Kalkstickstoff hat auch die Luftsalpetersaure einen harten Kampf gegen die Kontaktverfahren zu bestehen, welche immer mehr und mehr an Boden gewinnen. Wenn auch die Chancen gegenwärtig für letztere bessere sind, so behauptet sich doch die Luftsalpetersaure-Industrie unter wirtschaftlich günstigen Bedingungen (1926 wurden über 40 000 t gebundener N₂ auf diesem Wege hergestellt) und es ist bei der Einschätzung ihrer Aussichten für die Zukunft nicht außer Betracht zu lassen, daß sie noch große Möglichkeiten in sich birgt; denn die wirklich erzielten Ausbeuten (60—90 g HNO₃ pro Kilowattstunde — letzteres bei Sauerstoffzusatz, s. S. 272) sind gering, eine wesentliche Verbesserung derselben erscheint theoretisch durchaus nicht ausgeschlossen, es wurde dazu bloß genügen eine Entladungsform zu erzeugen, in welcher die Gase eine höhere Temperatur — etwa 4200 Grad oder mehr annehmen — und das dieser Flammen temperatur entsprechende Gleichgewicht auch wirklich zu retten. Allerdings ist das praktisch bisher nicht gelungen und der relativ geringe Fortschritt, welcher im letzten Jahrzehnt nach dieser Richtung

zu verzeichnen ist, läßt nicht nur die große Schwierigkeit dieser Aufgabe ermessen, er läßt auch den Zweifel daran, daß es gelingen wird, dieses Ziel in absehbarer Zeit zu erreichen, immer starker werden.

Die neuesten Bestrebungen haben in der Tat nach dieser Richtung kaum einen nennenswerten Fortschritt zu verzeichnen, 90 g scheint die Maximalausbeute zu bleiben, welche sich mit den heutigen Hilfsmitteln erzielen läßt, und nur in der Durchführung der Oxydation und der Absorption der Ofengase sind Verbesserungen aufzuweisen, welche aber auch nicht sehr erheblich erscheinen. Unter diesen sind die Versuche anzuführen Silicagel zur Absorption der Salpetersäure zu verwenden und sie aus dieser in konzentrierterer Form wieder auszutreiben, es gelingt auf diese Art 80—90 proz. Salpetersäure zu gewinnen (D. R. P. 407 617).

In den Vereinigten Staaten von Amerika ist die Verwendung von Natriumnitrit zur Fleischkonservierung ab 1925 gestattet worden, weil es nachgewiesen werden konnte, daß das bisher verwandte Nitrat innerhalb des Fleisches zu Nitrit reduziert wird, und daß dieses die gesuchte konservierende Wirkung ausübt. 500—600 t werden zu diesem Zwecke verwendet und seine Herstellung gestaltet sich sehr einfach, weil man dazu die Ofengase bloß in einem gewöhnlichen Dampfkessel abzukühlen und in Sodalösung zu absorbieren braucht. Die S. 244 bzw. 256 genannte amerikanische Anlage arbeitet nach dieser Methode.

Interessant sind auch die Versuche Leucite mit Salpetersäure aufzuarbeiten, da das Kali dabei an eine für Dungezwecke wirksame Saure gebunden wird.

Nach Angaben von H. Pauling (Elektrische Luftverbrennung, Halle 1928) kostet eine 50 000 kW-Anlage (Pauling-Verfahren) ohne Kraftanlage 7 500 000 Mk. Bei einem Kraftpreise von 1 Pfg die kW-Stunde betragen die jährlichen Betriebsspesen (200 Arbeiter à 2000 Mk im Jahr) rund 6 500 000 Mk. Bei 90 g HNO_3 -Ausbeute pro kW-Stunden (allerdings dem Maximum des Erreichbaren) sollen 39 400 t HNO_3 in Form von 97—99% erzeugt werden, so daß sich die Selbstkosten pro Tonne auf 165 Mk stellen, bzw. 0,744 Mk. pro Kilo gebundenen N (bei Zugrundelegung einer Ausbeute von 70 g wurde die Berechnung 213,4 Mk. pro Tonne bzw. 0,955 Mk. pro kg N ergeben). Die Kraftkosten, welche bei 1 Pfg pro kWh 111,42 Mk. pro Tonne ausmachen, steigen bei bloß 70 g Ausbeute auf 142,86 Mk.)

Unter denselben Voraussetzungen berechnet Pauling die Selbstkosten von 1000 kg Kalksalpeter von ca. 12% N zu 98 Mk entspr. 0,8 Mk pro 1 kg gebundenen N_2 (bei 70 g Ausbeute steigen diese Zahlen auf 120 Mk., bzw. ca. 1 Mk pro 1 kg N_2).

Arbeitet man mit noch billigeren Wasserkraften, etwa mit einem Kraftpreis von 0,5—0,6 Pfg. pro kWh, dann gelangt man allerdings zu wesentlich geringeren Selbstkosten, etwa zu 0,5 Mk. pro 1 kg gebundenen Stickstoffs, welcher den niederrsten Selbstkosten der konkurrierenden Industrien entsprechend dürfte. Hieraus lassen sich die Entwicklungsmöglichkeiten in groben Umrissen beurteilen, die bedeutender werden würden, wenn man die Kilowattausbeute noch wesentlich steigern könnte.

Zyanidverfahren.

Obgleich die Zyanidverfahren die Erfindertätigkeit dauernd anregen, scheinen sich die großen, an sie gestellten Erwartungen nicht zu verwirklichen.

Größere Beachtung wird der Herstellung von Blausäure gewidmet, welche die Norsk Hydro Elektrisk Kvaelstofaktieselskabet aus einer trockenen Mischung von Stickstoff, Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoff im Birkeland-Eyde-Ofen erzeugen will, wobei dafür gesorgt sein muß, daß die Gase den Ofen nicht mit einer 600 Grad übersteigenden Temperatur verlassen und mit keinen Wänden in Berührung kommen, welche über 400 Grad heiß sind.

Die Roessler & Hasslacher Chemical Co. will gleichfalls nach dem U. S. A. Pat. 1 562 684 Blausäure im elektrischen Ofen herstellen. Sie verwendet dazu einen mit granuliertem Graphit beschickten Schachtofen mit einer Bodenelektrode und einer durchbohrten Vertikalelektrode, durch deren Bohrung Wasserstoff und Stickstoff eingeleitet und Graphit nachgeliefert wird.

In den Vereinigten Staaten von Nordamerika werden mehrere tausend Tonnen verflüssigter Blausäure jährlich zur Schadlingsbekämpfung angewandt, die freilich zum größten Teil aus Zyaniden hergestellt wird. Gefährliche Explosionen derartiger mit Blausäure gefüllter Flaschen, die vorgekommen sind, haben Untersuchungen angeregt, welche ergeben haben, daß spontane Polymerisationen und Zersetzung vorkommen, daß diese durch Vorbehandlung mit Alkali begünstigt werden (durch eine Vorpolymerisation?), daß sie aber durch Zusätze von Chlorkohlensaureestern oder Aufsaugen der Blausäure in einem gebrannten Pulvergemisch von Kiesel säure und Ton (Diagriß) verhindert, oder wenigstens wesentlich herabgesetzt werden.

Die eigentlichen Zyanidverfahren haben wenig neue Erfolge zu verzeichnen, die British Cyanides Co. Ltd. hat infolge der Preissenkung der Zyanide (welche unter Vorkriegspreisen liegen) ihren Betrieb aufgegeben und auch die in Schweden mit dem Thorsse-Verfahren gemachten Erfahrungen scheinen nicht zu entsprechen. Dagegen werden Verfahren zur Herstellung von Zyaniden aus Kalkstickstoff ausgearbeitet und erprobt.

Die American Cyanamide Co. soll schon beträchtliche Mengen Zyanid auf einem solchen Wege herstellen und im Wettbewerb mit den anderen Zyanidgewinnungsverfahren erfolgreich bleiben. Die betreffenden Verfahren bestehen darin, daß Kalkstickstoff mit einem Flußmittel (CaO und NaCl mit Karbid nach Landis, Soda nach dem Verfahren der Fabriques de Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse, NaCl nach Caro und Frank usw.) erhitzt wird. Die Erhitzung findet nach Landis im elektrischen Ofen statt, auch Caro und Frank wollen (Österr. Pat. 101 316) das pulverförmige Gemisch durch einen Lichtbogen durchfallen lassen und knapp darunter auf einer gekühlten Fläche zum Erstarren bringen, während bei Sodazusatz eine Erhitzung auf 500—600 Grad ausreichend sein soll. Bei Gegenwart von Eisen entsteht auch Eisenzyanal, bei Gegenwart von Schwefel Rhodan. Die Rohzyanidlösungen sind selten rein genug, sie müssen, falls sie zum Ausziehen von Edelmetallen aus Erzen dienen sollen, besonders sorgfältig von Sulfid gereinigt werden, welches fast immer in ihnen enthalten ist und das bei diesem Prozesse sehr schädlich wirkt, doch scheint die Reinigung relativ einfach und vollständig genug zu sein.

Auch die Herstellung von Blausäure aus Kalkstickstoff wird angestrebt, sie soll nach dem D. R. P. 417 018 durch Behandlung von Kalkstickstoff mit Wasser-gas bei 500 Grad erreichbar sein. Es steht daher zu erwarten, daß sich dem Kalk-stickstoff auch bei der Herstellung von Zyaniden neue Perspektiven eröffnen.

Autorenverzeichnis.

- Acheson, E. G. 1, 49, 50, 53, 54, 70, 83, 87, 88, 89, 94, 100, 102, 193, 104.
Acheson Graphite Co. 88, 191
A. E. G. 251
Albright & Wilson 108, 110
Allmand, A. J. 189
American Cyanamide Co. 199, 291
Andriessens 236
Anglo American Chemical Co. 110
d'Ans 262
Arndt 130
Askenasy 207, 283, 285
Atmospheric Products Co 210, 244

Badische Anilin-, Soda-Fabrik 200, 201, 206, 245, 246, 250, 280
Baumann 37, 184, 200, 201
Bayer 268, 278
Bayrische Stickstoffwerke 192, 197
Becker 201
Behrens 207
Berthelot 83, 84, 86, 209, 210, 213, 280
Bertholus 158
Besemfelder 195
Billaudot & Cie. 112
Büllter 128, 205
Bingham 178
Birkeland 1, 228, 229, 233, 236, 237, 250, 251, 254, 263, 264, 292
Bitterfeld, siehe Elektrochem. Werke
Bodenstein 258
Bolling 76
Boltzmann 217
Boner 215
Borchers 88, 127, 131, 139
Bosnusche Elektrizitäts-A.-G. 167, 175, 176, 177
Bourgeois 201
Bradley 115, 116, 140, 219, 227, 237
Brauer 262
Braham 292
Brauer 209
Bredig 189
Briner 215
British Cyanide Co. 294
Brockbak 74
Brode 218, 220, 222
Brodie 86, 242
Bucher 281, 282
Bullier 1, 131, 138, 139
Bunsen 209, 212

Burchardt 259, 261
Burdick 259
Burrows 201
Canadian Electro Products Co. 207
Carbone, Société le 103
Carlson, Burger 132, 187, 188, 193, 194, 196, 279
Caro 183, 185, 186, 187, 188, 190, 195, 198, 279, 288, 293
Carothers 116
Castner 102, 103
Cavendish 208
Chatelier le 85
Clepp 49, 52
Coehn 205
Colson 50
Compagnie électrique du phosphore 115, 116
Compagnie Franc de l'Alouette 81
Conrad 150, 160
Conradty 104
Cotrell 43, 116, 263
Cowles 10, 49, 59
Crookes 210
Cyanid Ges. 187
Davy 227
Desprez 50, 83
Dewar 280
Dieffenbach 280
Dienemann 191
Dinslage 195
Dolch 188
Donath 87
Dougal Mc 218, 219, 226, 245
Drechsel 185
Dupont Co. 244
Dynamit A G Nobel 187
Ehrlich 187, 223
Eisemann 135
Eitner 122
Electric Reduction Co.
Electric Construction Corp. 106
Elektrochemische Werke Bitterfeld 251
Elektron, siehe Griesheim El
Erdmann 83, 205
Erlwein 279
Eyde 1, 228, 229, 233, 236
Farbwerke Hochst 201, 205, 206, 261, 262
Federal Phosphorus Co. 117

- | | |
|--|--|
| Fichter 201, 277
Fitz-Gerald 72, 88
Forster 259
Forstrand 129
Fraenkel 274
Frank 84, 115, 116, 185, 186, 187, 190,
198, 279, 293
Freed 259
Fricke 259, 261

Garnier 261
Gerdien 278
Gesellschaft f. Stickstoffdunger Knapsack
186, 206
Gesellschaft fur Stickstoffdunger Wester-
egeln 186, 187, 198
Gibbs 107, 108
Gin 130
Gin-Leleux, Soc. 146
Girard 103
Girod 9, 16
Goldschmidt 78
Gold- und Silber-Scheideanstalt 187, 207,
280
Graphitwerke Kropfmuhl 104
Grau 220, 221, 245
Greenwood 54
Griesheim-Elektron 112, 123, 203, 204,
205, 206, 245, 251, 280, 286
Grude 283
Grunstein 205, 206, 207
Guye 236

Haber 80, 82, 209, 210, 215, 217, 218, 225
Haenni 86
Haussermann 88
Hartenstein 135
Haglund 289
Halvorsen 289
Hartmann 289
Helberger G m b H 8
Helfenstein 162, 171, 173, 174, 176, 177
Heraus 9
Héroult 1, 15, 37, 139
Heßberger 245
Higgins 81
Hilbert 115, 116
Hiller 82
Hochwald 188
Hochst, siehe Farbwerke Hochst
Hofer 203
Hofer 209, 211, 220, 225
Hoff, van't 211, 212, 213
Holborn 47
Horry 79, 152, 153, 154
Howles 218, 219, 226, 245
Hoyermann 280
Huber 236
Hubbuch 281
Hunt 49, 52 | Hutchins 82
Hutten 54
Hutton 280

I. G. 116, 124, 292
Imberg 204
Immendorf 200, 201
International Agricultural Corp 116
Internationale Nitridgesellsch. 272, 274
Irvine 108, 109

Jacob 291
Jacobs 79, 115
Jellinek 211, 213, 214
Jourdin & Co 115, 116
Joule 3, 4, 12, 26, 40, 137, 190, 218

Kappen 195, 200, 201
Kast 271
Keller 150, 155
Kershaw 157
Kindler 207
Kirchhof 6
Kjellin 1
Klaudy 260
Kleinschmidt 289
Koblenzer 274
König 217, 218, 225, 281
Koethner 83
Kohlschutter 86
Konsortium fur Elektrochem. Ind 203,
204, 205, 281
Kowalsky 219
Kremann 260
Kruger 279
Kuster 260
Kurlbaum 47
Kuscheroff 205, 207
Kvafvindustri 281, 284, 285, 286

Lampen 54
Landis, Gilbert 110, 111, 199, 293
Lang 117
Le Blanc 259
Leiser 207
Leithauser 217
Lepel 209, 217
Lidholm 188, 203, 291
Lighting Plant Co 49
Liljenroth 116
Lindblad 285
Lonza Werke 188, 194, 205
Lovejoy 210, 219, 227, 237
Luftverwertungs-A -G 237
Lurgi Apparatebau Ges 38, 86

Mabery 50
Machalske 110
Maxwell 217
Meyer 81, 185 |
|--|--|

- | | |
|---|---|
| Magnet 183
Mixer 52
Mogenburg 88
Moest 261
Moldenhauer 280
Moissan 1, 45, 50, 52, 53, 83, 85, 87, 127,
128, 129, 131, 185, 187
Morehead 116
Mosicki 219, 233, 236, 280
Monnier 195
Muhlhauser 52
Muller 43, 197
Mugdan 203
Muthmann 209, 211, 220, 225

Nathusius 23
Naville 236
Nernst 187, 211, 212, 213, 218, 252
Neuburger 208
Neuhausner Ges. f Aluminium-Industrie
236
Neustäffurt Salzbergwerk 203
Nitrogenum-A.-G 193
Nitrogen Products Co 281
Nitrum A G 212, 244, 251, 252, 254, 255,
256, 261, 262, 270, 271,
Norsk Hydro Aktieb 218, 232, 250, 262,
266, 267, 292
North Western Cyanamide Co 197
Norton Co. 79, 82 289
Norwegian Nitrate Co 233
Norvay Pacific Constr and Drydock Co
244

Osterr. Verein fur Chem u Metallurg
Produktion 199
Oldbury Electrochem Co 108
Ornstein 203
Ostdeutsche Stickstoffwerke A -G 197
Osterheld 277
Ostwald 208, 209

Pallace 189
Parker 106
Parson 287
Pascal 206, 261
Pauling 1, 236, 244, 249, 262, 267, 268,
269, 271, 293
Peacock 116
Pelletier 105, 106, 112, 114
Pitavel 54
Petterson 10, 11, 12, 16
Phosphorus-Hydrogen Corp 116
Pichn 17
Plucker 228
Polysius 194
Polzenius 186, 187, 188, 194, 196, 201, 278
Priestley 208
Prim 208 | Ramsay 210
Raschig 258
Rayleigh 210, 218, 226
Readman 106
Reitz 289
Rhenania 197
Richards 52, 72, 82, 273
Rideal 259
Robinson 106
Roessler & Hasslacher Chemical Co 294
Rossi 197, 218
Roth 84
Rothe 186, 187, 251, 279
Rothen 215
Rothmund 129, 130
Ruff 128, 130
Ruß 220, 221, 223, 245, 249

Salpetersaure Industrie Ge Gelsen-
kirchen 237, 262
Sandmann 84
Saposchnikoff 268
Scheele 105
Schlapfer 179, 183
Schlosing 263
Schlumberger 182, 184
Schonherr 245, 246, 249, 250, 251, 252,
256
Schroder 197
Schulz 125
Schutzenberger 50
Scott 21
Seebold 135
Seeger 46
Serpck 272, 273, 275, 277, 278
Sewis 201
Shawinigan Co 206
Sidholm 199
Sieberth 251
Siebner 244
Siemens 139, 157
Siemens Gebr & Co 77, 99, 101, 280
Siemens und Halske 152, 187, 278
Smith 70, 280
Société d'Aluminium Francaise 272
Société Générale des Nitrures 272, 278
Société Joudrin & Cie 115
Société le Carbone 103
Soderberg 38, 39, 42, 43, 170, 183, 290
Southern Electrochemical Co. 244
Spengel 274
Spiel 219
Spitzer 249
Stassano 14
Siteinmetz 259
Steuler & Co 270
Street 103
Streintz 85
Studienges f Wirtsch u Ind 124 |
|---|---|

- | | |
|---|---|
| Stutzer 195 | Viettinghof-Scheel 262 |
| Stutzler 197 | Wacker, Alex 205, 206, 207, 291 |
| Taylor 12, 118, 119, 121, 122, 124, 125 | Wanner 47 |
| Taillon 15 | Warburg 217 |
| Thomson 213 | Weckbecker 87 |
| Thorssell 282, 284, 292 | Wielgolasky 244, 256 |
| Threllfal 85 | Williams 189 |
| Tofani 193 | Willson 1, 127, 130, 131, 138, 139, 157 |
| Tompkins 203 | Willson Carbide Co 142 |
| Tone 71, 77 | Winkler 127 |
| Tomiolo 271 | Wohler 105, 106, 112, 127 |
| Tonner 145 | Woldmann 184 |
| Trollhattan Zyanidwerk 286 | Wologdine 85 |
| Tucker 45 | Wunderlich 205 |
| Turpin 271 | Zanker 278 |
| Ullmann 277 | Zuhl 135 |
| Union Carbide Co 152 153, 154, 291 | Zyanid Ges. 278 |
| | Zyanid Aktiebolaget 286 |

Sachverzeichnis.

- | | |
|---|---|
| <p>Abstichbetrieb (bei Karbidofen) 140, 145 ff.
 — 162 f</p> <p>Aethan 270</p> <p>Aldol 207</p> <p>Alkohol 205</p> <p>Aloxite 78, 80</p> <p>Aluminum 87, 91
 — als Leitungsmaterial 68</p> <p>Aluminiumgefäße 272</p> <p>Aluminiumrohre 272</p> <p>Aluminiumkarbid 80, 272</p> <p>Aluminimumnitrid 272 ff</p> <p>Aluminiumsulfid 290</p> <p>Aluminiumverbindungen, Schädlichkeit bei der Karborundumbildung 55
 —, bei der Graphitbildung</p> <p>Alundum 78</p> <p>Ameisensäure 284</p> <p>Ammoniak 198 ff., 281 ff</p> <p>Annippeln von Elektrodenstumpfen 30</p> <p>Anthrazit 91 ff., 135 ff</p> <p>Antimonchlorid 203</p> <p>Arsen, als Verunreinigung 134</p> <p>Aschengehalt von Kohlensorten 135</p> <p>Azeton 207</p> <p>Azetylen 128, 150, 213</p> <p>Azetylentetrachlorid 203</p> <p>Azotierung 188</p> <p>Azotierungswärme 188</p> <p>Bariumhydrokarbonat 283</p> <p>Bariumhydroxyd 283</p> <p>Bariumkarbid 185</p> <p>Bariumkarbonat 283, 287</p> <p>Bariumoxyd 283</p> <p>Bariumzyanamid 280, 283</p> <p>Bariumzyanid 185</p> <p>Bauxit 111, 273 ff., 289</p> <p>Benzolhexakarbonsäure 86</p> <p>„Blasen“ im Carborundumprozeß 65</p> <p>Blausäure 280 f.</p> <p>Blockbetrieb 142 ff.</p> <p>Bor 92</p> <p>Borocarbon 80</p> <p>Cappillare 211
 —, „technische“ 252 f.</p> <p>Carborundum 48 ff.
 —, Bildung 49 ff
 —, Bildungstemperatur 53
 —, Bildungswärme 51</p> | <p>Carborundum, Eigenschaften des reinen SiC 50
 —, Eigenschaften d. technisch. Produktes 74</p> <p>Chlorazetylene 203 f</p> <p>Chloressigester 204</p> <p>Chlorkalzium 189 ff.</p> <p>Cotrell-Apparate 42, 113, 117, 263</p> <p>Decken der Elektroden (bez. der Lichtbögen) 148, 160</p> <p>Dephlegmator 267, 271</p> <p>Dichlorazetylen 204</p> <p>Dichlorvinyläther 204</p> <p>Dinassteine 45</p> <p>Dissousgas 202</p> <p>Dizyandimid 196</p> <p>Dolomit 45</p> <p>Einherdige Ofen für Blockbetrieb 142 ff.
 —, mit Abstich 154 f.</p> <p>Eisenkorbe 191 ff.</p> <p>Eisenoxyd 55, 57, 87 f., 93</p> <p>Eisenschwamm 281 ff.</p> <p>Eisenverbindungen, bei der Carborundumerzeugung 54 ff
 —, bei der Graphitherstellung 87 f., 93</p> <p>Elektrit 78</p> <p>Elektroden 25 ff.
 —, Anschlußformen 31 ff.
 —, -dimensionen 28</p> <p>Elektrodenkette 29</p> <p>Elektrodenpakete 168 f.</p> <p>Elektrorubin 78</p> <p>Energieverbrauch bei der Karbiderzeugung 151, 183 f.</p> <p>Essigsäure 205</p> <p>Essigsäureanhydrid 207, 284</p> <p>Fassungen für Elektroden 32 ff</p> <p>Ferrosilizium 164, 270</p> <p>Flugstaub im Karbidbetrieb 141, 178</p> <p>Fluorkalzium 188 ff</p> <p>Fluorwasserstoff 50</p> <p>Formkörper aus Graphit 93 ff</p> <p>Frank-Caro-Verfahren 190 ff</p> <p>Freibrennen der Elektroden 159</p> <p>Gasgehalt des Karbids 150</p> <p>Gewelit 102</p> <p>Glyoxal 207</p> <p>Graphallot 102</p> <p>Graphit 27, 82 ff.</p> |
|---|---|

- | | |
|--|---|
| <p>Graphit, Bildungsweise 82 ff
—, Erkennung 84
—, Erkennung des kunstlichen Graphits 85 f.
—, katalytische Bildung 86
—, Herstellungsweise geformten 92 ff
—, Herstellungsweise ungeformten 89 ff.
—, Leitfähigkeit 99, 101
Graphit, Kolloidaler 101
Graphitarten 83
Graphitierung im Lichtbogen 102 ff.
Graphitite 86
Graphitsaure 86

Harnstoff, aus Cyanamid 200 f.
—, aus Phosgen 202
Heizkern 58 ff, 94
Heizwiderstand 5 ff, 58 ff
Heizung von außen 2
—, von innen 2 ff.
Herdspannung 138
Hilfselektrode für den Abstich 154, 162 f
Hintereinanderschalten von Ofen 149
—, von Lichtbogen 149, 152
Holzkohle 94, 135 f, 151, 285

Indigo 204
Induktionsöten 16 f
Initialzündung 187

Joulesche Wärme 3, 4, 12, 26, 40, 137

Kalk 129, 133 ff, 150 f., 179, 182 f.
Kalksalpeter 263 ff
Kalziumkarbid 127 ff
—, Bildungsweise 127
—, Bildungstemperatur 129 f
Herstellungskosten 151
Materialverbrauch 151, 183
—, Reinheitsgrad 183
Umfang der Erzeugung 184, 290
—, Zusammensetzung 183
Kalziummetall 128
Kalziumnitrid 128
Kalziumzyanamid 185 ff
—, Bildungsweise 186 ff
—, Zusammensetzung 195
Karborundum, siehe Carborundum
Katalysatoren 88, 93, 188, 203, 273, 282
Kieseläsaur 50—55, 101, 105, 133, 179, 284
Koks 91 ff, 135 ff
Kohlelutter 44
Kohlesorten, amorphe 84, sonstige 88
Kochsalzzusatz 56
Kohlenoxyd 49 ff, 61 ff, 90 ff, 273 ff,
281 ff.
Kontaktverbindungen 32 ff, 69
Kontinuierlich arbeitende Karbidöfen
mit Abstich 154 ff.
—, ohne Abstich 151 ff.
Konzentrierung der Salpetersäure 262 ff.
Korngroße der Materiale 132</p> | <p>Korund 48, 77
—, künstlicher 77 ff.
— —, Reinigung 81
Kühlung von Elektroden 231, 235, 239
— von Elektrodenkopfen 31, 37
— von Gasen 212, 240, 252, 262 ff., 271
Kupferschwamm 206

Lichtbogen 4 ff.
Lichtbogenofen 13 ff.
Lichtbogenscheibe 228, 242, 253

Magnesit als Ofenfutter 45
Magnetisches Verblasen von Lichtbogen
13, 228, 233
Methan 280

Natriumzyanamid 270
Nickelschwamm 206
Nitrosylschwefelsäure 266 ff.
Norgesalpeter 263

Ofen, einherdige 13 ff., 133 ff.
—, mehrherdige 20 ff., 157 ff., 171 ff.
Ofenfutter 43 ff., 276
Ofenkonstruktionen
Acheson 57 ff, 89 ff
A. E G 141
Alby 155
Bertholus 158
Birkeland-Eyde 228 ff.
Borchers 139
Bosnische Elektric -A -G 175 ff
Bullier 139 f.
Gibbs 106 f
Gin 12
Gin-Leleux 146 f
Girod 9, 16
Helberger 8
Helfenstein 171 ff
Héroult 15
Higgins 80
Horry 152 f
Irvine 107
Jacobs 78
Keller 155
Landis 109 f.
Moscicki 233 ff
Nathusius 23
Nitrum-A -G 231 ff
Pauling 237 ff
Peterson 10 ff
Readman Parker 105
Schonherr 245 ff
Serienofen 144
Serpel 274 f
Siebert 253 ff
Siemens 130, 157
Stassano 14
Taylor 12, 119
Tonner 145</p> |
|--|---|

Wielgolaski 244, 256
Willson 139, 142 ff., 157
Ofenleistung 70
Oscillogramm 250, 252
Oxalat 285
Oxalsäure 207
Oxydation des Stickoxyds 257 ff
Ozonbildung neben Stickoxyden 224 f
Paraldehyd 206
Pelletier-Verfahren 104, 113, 114
Petrokokks 93 ff
Phasenspannung 22
Phasenverschiebung 18, 137
Phenylendiamin 87
Phosgen 202
Phosphor 104 ff
—, als Verunreinigung 55, 134, 136
Phosphoreisen 117
Phosphorit 106, 116
Phosphorkalzium 114
Phosphorsäure 115 ff.
Polzenrus-Verfahren 189
Putzen von Karbidblocken 144, 180
Quarz 7, 45, 49, 55 ff
Quecksilberoxyd 205
Reinigung von künstlichem Korund 82
Ruß 84, 202
Sagespahne als Zusatz 54
Salpeterlager in Chile 209
Salpetersäure 207 ff
Salpetersäureprozess
Birkeland und Eyde 228 ff.
Bradley und Lovejoy 210
Moscicki 233
Nitrum-A G 251 ff
Pauling 237 ff
Schonherr 245 ff
Wielgolaski 244, 256
Sauerstoff-Zusatz zu Luft für Stickoxyd-
gewinnung 210, 227, 232
Schleifmaterial 77 289
Schleifscheiben 77
Schmelzement 290
Schwalbenschwanzfassungen 32 ff
Schwefelkohlenstoff 118 ff
Seegerkegel 46
Selbstinduktion 19
Setzen der Charge 63
Serienwicklung von Ofen 149
—, von Lichtbogen 149, 152
Silit 76
Silizium 92
Siliziumdampf 50, 66
Siliziumeisen 270
Siliziumkarbid, siehe Carborundum
Siliziumofen 164
Siliziummonoxyd 53
Siloxicon 76

Silundum 76
Soderberg-Elektrode 38 ff., 170
Stickoxyd 208 ff
—, Bildung bei elektr. Entladung durch
Luft 208 ff.
—, bei stiller elektr. Entladung 217
—, Einfluß des Elektrodenmaterials
218
—, Geschwindigkeit der Bildung 214 ff
—, Polare Einflüsse 217
—, Konzentration im Gasgemisch 216 ff.
—, Abhängigkeit derselben von Druck
und Bogenlänge 221 ff
—, Oxydation und Absorption 258 ff
Stickoxyd-Gleichgewicht 211 ff
Stickstoffpentoxid 223
Stickstofftetroxyd 258 ff.
Strahlungsöfen 8, 13 f
Stromgatung 18 ff
Temperaturmessung 45 f
Thorselt-Verfahren 284 ff
Tiefkuhlung 270
Tiegelofen 777
—, für Karbidherstellung 142 ff
Titan 93
Tondinas 45
Tonerde 111, 273, 277, 289 f.
Ton-Quarz-Steine als Olenfutter 45
Tonpropfen 140
Trichlorathylen 204
Trichlorazetylen 203 f
Trikalziumphosphat 105
Umlaufluft 240, 267
Verblasen von Lichtogen durch Luft-
strome 237 ff
Vorbrennen von Graphitgegenständen 95
Vorwärmen von Gasen 220, 240, 267
Warmequivalent 3
Warmeenergie 3
Warmekapazität des Karbids 148
Wasserstoffgewinnung beim Phosphor-
saureprozeß 116 f
Weidenholzkohle 94
Widerstand, elektrischer von Graphit und
Kohle 100 ff
Widerstandserhitzung, direkte 9
—, indirekte 5
—, bei Karbidherstellung 101
—, bei Elektrostahl 11
—, mit kombinierter Lichtbogenerhitzung
15
Widerstandsofen 5 ff
Wohler-Prozess 104
Zelluloseacetat 203
Zyanamid 116, 185 ff
Zyanid 116
—, Bildung 280 ff., 293

Literatur über chemische Technologie

Verlag von Wilhelm Knapp in Halle an der Saale

Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden.

Eine kurze Wiedergabe der Fabrikationsmethoden chemisch-technischer Betriebe.
Herausgegeben von Patentanwalt L. Max Wohlgemuth, Berlin.

Band I. Der Fabrikchemiker, seine Ausbildung und Stellung. Von Patentanwalt L. M. Wohlgemuth.	1,-
Band II. Die Braunkohlenteer-Industrie. Von Dipl.-Ing. Chemiker Prof. Dr. Ed. Graefé. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen.	5,-; gebunden 5,90
Band III. Die deutsche Kaliindustrie. Von Dr. K. Kubierschky. 2. Auflage. Mit 8 Abbildungen.	Im Druck!
Band IV. Das Porzellan. Von Privatdozent Dr. R. Dietz.	3,60
Band V. Die Superphosphatfabrikation. Von Dir. Dr. Ritter v. Grueber. Mit 12 Abb.	3,20
Band VI. Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure. Von Chemiker Dr. Th. Meyer. Mit 23 Abbildungen.	4,-
Band VII. Die Gewinnung und Verarbeitung des Glyzerins. Von Ingenieur-Chemiker Dr. B. Lach. Mit 30 Abbildungen.	3,50
Band VIII. Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben. Von Privatdozent Dr. H. Grossmann.	4,50
Band IX. Steinzeug, Steingut, Topferwaren. Von Privatdozent Dr. R. Dietz. Mit 5 Abbildungen.	4,-
Band X. Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung. Von Dr. R. Knoll. 2. Auflage. Mit 11 Abbildungen.	14,50, gebunden 16,50
Band XI. Der Dampf in der chemischen Technik. Von Reg.-Baumeister Mombert. Mit 26 Abbildungen.	4,-; gebunden 4,90
Band XII. Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung. Von Dr. R. Kibling. 2. Auflage. Mit 30 Abbildungen.	5,20; gebunden 6,10
Band XIII. Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle. Von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Neu bearbeitet von Dr. O. Dittmer und Dr. R. Weißgerber. 4. Auflage. Mit 80 Abbildungen.	5,40; gebunden 6,30
Band XIV. Komprimierte und verflüssigte Gase. Von Chemiker Dr. H. Teichmann. Mit 38 Abbildungen.	7,20
Band XV. Die Stearinfabrikation. Von Ingenieur-Chemiker Dr. B. Lach. Mit 79 Abbildungen	3,80
Band XVI. Die Lack- und Firnisfabrikation. Von Professor M. Bottler. 2. Auflage. Mit 33 Abbildungen	5,-; gebunden 6,-
Band XVII. Das Ammoniak und seine Verbindungen. Von Dr. J. Grossmann. Mit 7 Abbildungen.	4,-
Band XVIII. Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes. Von Dr. C. Riemann. Mit 20 Abbildungen.	3,20
Band XIX. Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht. Von Dr. C. R. Bohm. Mit 431 Abbildungen und 8 Tafeln.	20,-, gebunden 21,20
Band XX. Die Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie. Von Dr. M. Mitreiter. Mit 24 Abbildungen.	2,-
Band XXI. Die atherischen Öle. Von Dr. R. Leimbach. Mit 25 Abb. 12,50; geb.	14,70
Band XXII. Die Zeresinfabrikation. Von Ingenieur-Chemiker Dr. B. Lach. Mit 49 Abbildungen.	7,80
Band XXIII. Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten. Von Dr.-Ing. E. Schutz. Mit 22 Abbildungen.	2,40
Band XXIV. Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden. Von Prof. Dr. R. Kremann. Mit 35 Abbildungen.	7,80
	gebunden 8,80

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

- Band XXV. Die Herstellung der Alkalibichromate. Von Chemiker-Ingenieur L. Wickop. Mit 35 Abbildungen. 5,-
- Band XXVI. Die Anwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textilindustrie. Von Dr. F. Erbsa. 2. Aufl. in Vorbereitung.
- Band XXVII. Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen. Von Dr.-Ing. H. Kellermann. Mit 33 Abbildungen. 4,40; gebunden 5,30
- Band XXVIII. Die Fabrikationen von Bittersalz und Chlormagnesium als Nebenbetriebe der Chlorkalium- und Kaliumsulfat-Fabrikation. Von Chemiker Dr. A. Berg. Mit 15 Abbildungen. 2,40; gebunden 3,20
- Band XXIX. Wasserreinigung und Abwasserbeseitigung. Von Dr. J. Tillmanns. Mit 21 Abbildungen. 6,-; gebunden 6,90
- Band XXX. Die Fabrikation der Tonerde. Von Chemiker Dr. A. Berg. 2. Auflage. Mit 20 Abbildungen. 3,80; gebunden 5,60
- Band XXXI. Das Zelloid. Von Dr. C. Piest, Obering. E. Stich und Dr. W. Vieweg. Mit 78 Abbildungen. 7,80; gebunden 8,80
- Band XXXII. Die Herstellung der Sprengstoffe. I. Teil Schwarzpulver, Chloratsprengstoffe, Schießbaumwolle, rauchschwache Schießpulver.: Von Chemiker A. Voigt. Mit 35 Abbildungen. 7,20; gebunden 8,90
- Band XXXIII. Die Herstellung der Sprengstoffe. II. Teil: Nitroglycerin, Dynamit, Sicherheitssprengstoffe u. a. Von Chemiker A. Voigt. Mit 11 Abbildungen. 6,-; gebunden 7,70
- Band XXXIV. Die Herstellung von Gärungseessig. Gewinnung von Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure durch Gärung. Von Dr. W. Hoffmann. Mit 25 Abbildungen. 3,-; gebunden 4,70
- Band XXXV. Die Fabrikation der Ultramarinfarben, ihre Prufung und Verwendung in Industrie und Gewerbe. Von Ing.-Chemiker Direktor L. Bock. Mit 23 Abbildungen. 7,50; gebunden 8,40
- Band XXXVI. Die Fabrikation der Bromsalze und Brompräparate. Von Fabrikdirektor W. Hittner. Mit 6 Abbildungen. 2,40; gebunden 3,20
- Band XXXVII. Die Leuchtgas- und Wassergasindustrie. Von Dr. Muhlert und Dr. Gwozd. Mit 44 Abbildungen. 5,-; gebunden 6,70
- Band XXXVIII. Die technische Herstellung von Zellstoff. Von Dr. R. Schwarz. Mit 48 Abbildungen. 4,20; gebunden 5,10
- Band XXXIX. Das Glas. Von Dr. L. Springer. Mit 20 Abb. 4,-; gebunden 4,90
- Band XL. Molybdän. Von Dr. E. Pokorny. Mit 52 Abb. 23,80; gebunden 25,70
- Band XLI. Buntfarbenfabrikation. Von Dr. Bock. 7,70, gebunden 9,40
- Band XLII. Die Industrie der Dachpappe und verwandter Stoffe. Von Dr. H. Malchow und Dr. W. Mallison. 7,50; geb. 9,30
- Band XLIII. Verdichtete und verflüssigte Gase. Von Dr. K. Drews. Mit 38 Abbildungen.
- Band XLIV. Die aktive Kohle, ihre Herstellung und Verwendung. Von Dr. O. Kausch, Ob.-Reg.-R. Mit 53 Abbildungen. 21,50, geb. 23,50
- Band XLV. Die Fabrikation von Schuhcreme und Bohnerwachs. Von Dr. C. Ebel.

Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien.

Herausgegeben von Patentanwalt L. Max Wohlgemuth, Berlin.

- Band I. Laboratoriumsbuch für den Eisenhutten- und Stahlwerkschemiker. Von Ingenieur-Chemiker A. Kropf. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. 5,20; gebunden 6,90
- Band II. Laboratoriumsbuch für den Metallhuttenchemiker. Von Dipl.-Ing. H. Nissensohn. 2. Auflage. 3,50; gebunden 4,30
- Band III. Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe. Von Chemiker Dr. O. Simon. 2. Auflage. Mit 5 Abbildungen. Im Druck

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

- Band IV. Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen, Ingenieure und technische Reisende in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- und Papierfabriken. Von Dr. F. Erban. Mit 21 Abbildungen. 4,—; gebunden 4,90
- Band V. Laboratoriumsbuch für die Erdöl-Industrie. Von Dr. R. Kibbling. 2. Auflage. Mit 22 Abbildungen. 3,—; gebunden 4,70.
- Band VI. Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie. Braunkohlengruben, Braunkohlenteer-Schwelereien und Destillationen, Paraffin- und Kerzenfabriken, sowie Ölgasanstalten. Von Dipl.Ing. Prof. Dr. Ed. Graefe. 2. Auflage. Mit 64 Abbildungen. 5,40; gebunden 6,30
- Band VII. Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase. Von Dr. K. Urbahn. Mit 24 Abbildungen. 1,50
- Band VIII. Einrichtung von analytischen Laboratorien und allgemeine Operationen. Von Dr. V. Samter. Neu bearbeitet von Dipl.-Ing. E. Schuchard. 2. Auflage. Mit 62 Abbildungen. 2,20; gebunden 3,70
- Band IX. Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie. Von Dr. F. R. von Arlt. Mit 33 Abbildungen. 3,60; gebunden 4,90
- Band X. Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie. Von Dr. H. Bollenbach. Mit 27 Abbildungen. Im Druck!
- Band XI. Laboratoriumsbuch für den klinischen Chemiker. Von Dr. R. Tandler. Mit 10 Abbildungen. 4,50
- Band XII. Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie. Von Dr. L. Tietjens. 2. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,60; gebunden 3,40.
- Band XIII. Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie. Von Dr. C. von Horst. Nebst einem Kapitel: Kunststungerindustrie. 4,50
- Band XIV. Die Untersuchung der Fette und Öle. Von Dr. J. Marcussen. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. 8,20; gebunden 9,90
- Band XV. Analytische Schnellmethoden. Von Dr. V. Samter. Neu bearbeitet von Dipl.-Ing. E. Schuchard. 2. Auflage. Mit 20 Abbildungen. 7,60; gebunden 8,60
- Band XVI. Keramisches Praktikum. Anleitung zu keram. Laboratoriumsarbeiten auf chem. Grundlage. Von Dr. A. Berg. Mit 10 Abbildungen. 2. Auflage. 4,50; gebunden 6,10
- Band XVII. Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Von Dr. J. Tillmanns. Mit 19 Abbildungen. 9,50; gebunden 10,50
- Band XVIII. Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker. Von Dr. G. Metge. 2. Auflage. 17,—; gebunden 19,—
- Band XIX. Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie. Von Dr. L. Springer. 2. Auflage. 7,80; gebunden 9,50
- Band XX. Laboratoriumsbuch für die Weinuntersuchung. Von Dr. P. Habe. Mit 26 Abbildungen. 5,—; gebunden 5,90
- Band XXI. Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie. Von Dr. H. Hille 2,—
- Band XXII. Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatzfaserstoff-Industrie. Von Ing.-Chem. H. Jentgen. 4,—; gebunden 5,70
- Band XXIII. Laboratoriumsbuch für die Kokerei- und Teerproduktenindustrie der Steinkohle. Von Dr. K. Keller. Durchgesehen von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Mit 28 Abbildungen. 4,50; gebunden 5,70
- Band XXIV. Laboratoriumsbuch für die Sprengstoffindustrie. Von Dr. P. Günther. Mit 24 Abbildungen. 1,90; gebunden 3,40
- Band XXV. Laboratoriumsbuch für die Lack- und Farbenindustrie. Von Dr. H. Wolff. Mit 17 Abbildungen. 4,50; gebunden 6,20
- Band XXVI. Laboratoriumsbuch für die Brennerei-Industrie. Von Dr. phil. J. Dehncke. Im Druck'
- Band XXVII. Laboratoriumsbuch für die Kautschukindustrie. Von Dr. St. Reiner.

Monographien über angewandte Elektrochemie.

Herausgegeben von Dr. ing. e. h., Dr. techn. c. h., Dipl.-Ing. V. Engelhardt, Direktor der Siemens und Halske A.-G., Honorarprofessor an der Technischen Hochschule, Berlin.	
Band I. Die Elektrolyse des Wassers, ihre Durchführung und Anwendung. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 90 Abbildungen und 15 Tabellen.	5,40
Band II. Die Gewinnung des Aluminiums und dessen Bedeutung für Handel und Industrie. Von Adolphe Minet, Paris. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens Halske A.-G., Wien. Mit 57 Abbildungen.	6,—
Band III. Die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes. Von Prof. Dr. Max Le Blanc.	5,—
Band IV. Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien unter besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis. Von H. Nissensohn, Direktor des Zentral-Laboratoriums der Aktiengesellschaft für Bergbau zu Stolberg und in Westfalen. Mit 32 Abbildungen.	2,40
Band V. Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre. Von Dr. W. Pfannhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 101 Abbildungen.	6,80
Band VI. Elektro-Metallurgie des Nickels. Von Dr. W. Borchers, o Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 4 Abbildungen.	1,70
Band VII. Cyanid Prozesse zur Goldgewinnung. Von Manuel von Uslar, dipl. Hütteningenieur, unter Mitwirkung von Dr. Georg Erlwein, Vorstand der elektro-chemische Abteilung der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 30 Abbildungen.	4,70
Band VIII. Hypochlorite und elektrische Bleiche. Technisch-konstruktiver Teil. Von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G. Wien. Mit 266 Figuren und 64 Tabellen.	13,—
Band IX. Die Elektrometallurgie der Alkalimetalle. Von H. Becker, Elektrochemiker Herausgeber von „L'Industrie Electrochimique“, Paris. Mit 83 Abbildungen.	6,40
Band X. Die elektrolytische Raffination des Kupfers. Von Titus Ulke, M. E. Ins Deutsche übertragen von Viktor Engelhardt, Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 86 Abbildungen.	8,—
Band XI. Die Galvanoplastik. Von Dr. W. Pfannhauser, Fabrikant von Maschinen, Apparaten und chemischen Präparaten für Elektroplattierung, Galvanoplastik und Metallpolierungen. Mit 35 Abbildungen.	6,40
Band XII. Die elektrochemische Industrie Deutschlands. Von Dr. phil. P. Ferchland. Mit 4 Abbildungen und Tabellen.	3,—
Band XIII. Carborundum. Von Francis A. J. Fitz-Gerald, Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 9 Abbildungen und 3 Tabellen.	2,—
Band XIV. Elektrolytisches Verfahren zur Herstellung parabolischer Spiegel. Von Gerald Cowper Coles, London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 13 Abbildungen und 2 Tabellen.	1,—
Band XV. Künstlicher Graphit. Von Francis A. J. Fitz-Gerald: Chemiker der International Graphite Co. Niagara-Falls N.-Y. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 14 Abbildungen und 5 Tabellen.	2,80
Band XVI. Die Darstellung des Zinks auf elektrolytischem Wege. Von Dr.-Ing. Emil Günther, Hütten-Ingenieur, Aachen. Mit 59 Abbildungen.	11,50
Band XVII. Hypochlorite und elektrische Bleiche. Theoretischer Teil. Theorie der elektro-chemischen Darstellung von Bleichlauge. Von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Wien. Mit 10 Abbildungen und 10 Tabellen.	5,20

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

Band XVIII. Elektrolytische Verzinkung. Von Sherard Copper-Coies, London, Ins Deutsche übertragen von Dr. Emil Abel, Chemiker der Siemens & Halske A.-G. Wien. Mit 36 Abbildungen und 9 Tabellen.	1,70
Band XIX. Die elektrolytische Chloratindustrie. Von John B. C. Kershaw, F. I. C. London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 39 Abbildungen und 3 Tabellen und einem Anhang, welcher die wörtliche Wiedergabe der wichtigsten Patente enthält.	5,80
Band XX. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. I. Teil: Verbindungen und Elemente. Von Professor Dr. Richard Lorenz. Mit 9 Abbildungen.	10,30
Band XXI. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. II. Teil: Das Gesetz von Faraday; die Überführung und Wanderung der Ionen, das Leitvermögen. Von Prof. Dr. Richard Lorenz. Mit 59 Abbildungen.	12.—
Band XXII. Die Elektrolyse geschmolzener Salze. III. Teil: Elektromotorische Kräfte. Von Prof. Dr. Richard Lorenz. Mit 75 Abbildungen.	Vergriffen!
Band XXIII. Elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit flüssigen Metallkathoden. Von Dr. R. Lucion. Mit 181 Abbildungen und 7 Tabellen.	9,80
Band XXIV. Die elektrochemischen deutschen Reichspatente. Auszüge aus den Patentschriften, gesammelt, geordnet und mit Hinweisen versehen, von Dr. P. Ferchland, Berlin, und Dr. P. Rehlander, Charlottenburg. Mit 124 Abbildungen.	10,—
Band XXV. Deutsches Patentrecht für Chemiker. Von Dr. Julius Ephraim, Chemiker und Patentanwalt Berlin.	13,50
Band XXVI. Elektrometallurgie des Eisens. Von Dr. Bernhard Neumann, a. o. Professor a. d. Technischen Hochschule zu Darmstadt. Mit 89 Abbildungen.	8,20
Band XXVII. Über die elektrolytische Gewinnung von Brom und Jod. Von Dr.-Ing. Max Schlotter, Leipzig. Mit 18 Abbildungen.	2,40
Band XXVIII. Die elektrochemische und elektrometallurgische Industrie Großbritanniens Von John B. C. Kershaw, F. J. C., London. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Huth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 87 Abbildungen und 10 Tabellen.	6,—
Band XXIX. Die englischen elektrochemischen Patente. Auszüge aus den Patentschriften zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Berlin. I. Band: Elektrolyse. Mit vielen Abb.	7.—
Band XXX. Thermoelemente und Thermosäulen. Ihre Herstellung und Anwendung. Von Dr. Franz Peters, Professor an der Bergakademie zu Berlin. Mit 192 Abbildungen.	8,—
Band XXXI. Elektrolytische Zahler. Von Dr. Konrad Norden, Berlin. Mit 150 Abbildungen.	7,70
Band XXXII. Die englischen elektrochemischen Patente. Auszüge aus den Patentschriften zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. II. Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 412 Abbildungen.	7,80
Band XXXIII. Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika. Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach und Namenregister von Dr. P. Ferchland, Patentanwalt in Berlin. I. Band: Elektrothermische Verfahren und Apparate; Entladungen durch Gase. Mit 352 Abbildungen.	8,20
Band XXXIV. Der elektrische Ofen im Dienste der keramischen Gewerbe und der Glas- und Quarzglaszeugung unter Berücksichtigung der neuesten wichtigeren Forschungen auf diesen Gebieten. Von J. Brönn, Direktor der Rombacher Hüttenwerke. Mit 198 Abbildungen und 2 Tafeln. Zweite Auflage.	Im Druck-

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

- Band XXXV. Bleiraffination durch Elektrolyse. Von Anson Gardner Betts. Aus dem Englischen übersetzt von Viktor Engelhardt. Mit 74 Abbildungen, 135 Tabellen und 16 Tafeln. 15,—
- Band XXXVI. Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie. Unter Mitwirkung von Prof. Dr. F. Haber, Karlsruhe, verfaßt von Dozent Alexander Moser, Moskau. 9,80
- Band XXXVII. Galvanostegie. I. Teil: Über elektrolytische Metallniederschläge. Von Dr.-Ing. M. Schlotter, Chemiker in Leipzig. Mit 22 Abbildungen. 12,—
- Band XXXVIII. Hypochlorite und elektrische Bleiche. Praktisch angewandter Teil. Von Willy Ebert, Ingemeur, Berlin, und Josef Nussbaum, Chemiker, Berlin. Mit 54 Abbildungen und 33 Tabellen. 17,—
- Band XXXIX. Die Metallurgie des Zinns mit spezieller Berücksichtigung der Elektrometallurgie. Von Dr. H. Mennicke, Ing.-Chemiker, Mannheim. Mit 40 Abbildungen. 9,20
- Band XL. Galvanostegie. II. Teil. Über besondere Einrichtungen zum Plättieren. Von Dr.-Ing. M. Schlotter, Chemiker in Leipzig. Mit 157 Abbildungen. 9,—
- Band XLI. Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit starren Metallkathoden. I. Teil. Von Dr. Jean Billiter, Privatdozent, Wien. Mit 189 Abbildungen. 13,30
- Band XLII. Die elektrochemische Industrie Frankreichs. Von M. R. Pataval, Ingenieur-Directeur. Ins Deutsche übertragen von Dr. Max Hünth, Chemiker der Siemens & Halske A.-G., Berlin. Mit 35 Abbildungen. 5,—
- Band XLIII. Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung mit festen Kathodenmetallen. II. Teil. Von Dr. Jean Billiter, Privatdozent, Wien. Mit 52 Abbildungen. 8,40
- Band XLIV. Die elektrochemischen Patentschriften der Vereinigten Staaten von Amerika. Auszüge aus den Patentschriften, zusammengestellt und mit ausführlichem Sach- und Namenregister versehen von Dr. P. Fehlhaber, Patentanwalt in Berlin. II. Band: Elektrolyse. Mit 304 Abbildungen. 8,20
- Band XLV. Karbide und Silizide. Von Prof. Dr. Otto Hönißschmid. Deutsche Techn. Hochschule in Prag. Mit 22 Abbildungen. 12,50
- Band XLVI. Beiträge zur Kenntnis der Fabrikation und Untersuchung von Kohlenelektroden für die elektrochemische Industrie. Von G. Schuchard. Mit 33 Abbildungen. 2,—
- Band XLVI. Ergänzungsheft. Beiträge zur Fabrikation und Untersuchung von Kohlenelektroden. Von G. Schuchard. Mit 8 Abbildungen und Tafeln. 1,50
- Band XLVII. Zinkelektrolyse und naßmetallurgische Zinkverfahren. Von O. C. Ralston. Übersetzt von Dr.-Ing. G. Eger, Oberingenieur. Mit einem Nachtrag des Übersetzers. Mit 97 Abbildungen. 21,—, geb. 23,—
- Band XLVIII. Galvanische Elemente. Von Prof. Dr.-Ing. A. Güntherschulze. Mit 44 Abbildungen. 13,—: 14,80
- Band XLIX. Elektrische Stickstoffbindung. Von Dr. e. h. Dipl.-Ing. H. Pauling. etwa 15,—, geb. etwa 17,—

in Vorbereitung.

Ferrolegierungen. Von Dr. A. Walter.

Kalzium-Karbid. Von Dr. R. Taussig.

Edelmetallscheidung. Von Dr.-Ing. G. Eger.

Elektrolyteisen. Von Dr.-Ing. G. Eger.

Elektroosmose. Von Dr. K. Illig.

Elektrolytische Herstellung von Wasserstoffsperoxyd und Persalzen. Von Dr. L. Lowenstein.

Akkumulatoren. Von Dr. L. Lucas.

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

Einführung in die chemische Laboratoriumspraxis. Ein Hilfsbuch für Techniker und Laboranten.	
Von Dr. E. Kedesdy und Dipl.-Ing. Ernst Schuchard.	2. Auflage. Mit 88 Abbildungen.
	7,80; gebunden 9,40
Moderne Chemie. Von Prof. Sir William Ramsay, übersetzt von Dr. M. Huth.	
I. Teil: Theoretische Chemie.	3. Auflage. 1,80; gebunden 4,—
II. Teil: Systematische Chemie.	2. Auflage. 3,80; gebunden 5,60
Vom Kohlenstoff. Vorlesungen über die Grundlagen der reinen und angewandten Chemie von Henri Le Chatelier.	Übersetzt von H. Barschall. Mit 52 Abbildungen.
	14,50; gebunden 15,60
Einführung in die Chemie und chemische Technologie des Bergbaues. Von Bergassessor W. Heyer.	
I. Teil: Die Nichtmetalle.	Mit 39 Abbildungen. 2,70; gebunden 4,—
II. Teil: Die Leicht- und Schwermetalle.	Mit 71 Abbildungen. 4,20; gebunden 5,80
Einführung in die Chemie und Technologie der Brennstoffe. Zum Gebrauch für Studierende an technischen Hochschulen, technischen Lehranstalten, Bergschulen und zum Selbstunterricht.	Von Dr. E. Bornstein. Mit 89 Abbildungen. 6,80; gebunden 7,80
Handbuch der Kokerei. Herausgegeben von Direktor Dr. W. Gluud unter Mitarbeit von Dr. G. Schneider und Dr. H. Winter.	
Band I. Mit 155 Abbildungen.	26,50; gebunden 29,—
Band II. Mit 163 Abb. u. 6 Tafeln	32,—, geb. 34,50
Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Von Direktor W. Gluud.	2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. 3,80, gebunden 5,10
Die Schwelung von Braun- und Steinkohle. Von Dr.-Ing. e. h. A. Thau, Betriebsdirektor.	Mit 411 Abbildungen. 49,—; gebunden 52,—
Hydrierung und Reduktion mit besonderer Berücksichtigung der Brennstoffe und ihrer Destillationsprodukte. Von Prof. Dr. H. Wobbling.	Mit 15 Abbildungen. 7,50; gebunden 9,30
Die Chemie der Braunkohle. Herausgegeben von Prof. Dr. E. Erdmann und Dr.-Ing. M. Dolch, unter Mitwirkung hervorragender Fachleute.	Mit 191 Abbildungen. 39,—; gebunden 42,—
Das Braunkohlenarchiv. Mitteilungen aus dem Braunkohlenforschungsinstitut Freiberg i. S. Herausgegeben von Prof. Dr. Freiherr von Walther, Prof. K. Kegel und Prof. Dipl.-Ing. F. Seidenschnur. Bisher erschienen 22 Hefte. Ausführliches Inhaltsverzeichnis wird kostenlos geliefert.	
Braunkohlen-Generatorgas. Von Dr. A. Faber.	Mit 148 Abbildungen 16,—, gebunden 17,80
Über Extraktion und Destillation der Braunkohle.	Von Dr. W. Schneider.
	2,70 gebunden 3,50
Teer, Pech, Bitumen und Asphalt. Definition, Herkunft und Merkmale der wichtigsten Teere und Bitumina.	Von Dr. H. Mallison 3,20; gebunden 4,90
Gasgeneratoren und Gasfeuerungen. Ein Hilfsbuch für den Bau und Betrieb von Gaszeugern und gasgeheizten industriellen Öfen.	Von Ing. H. Hermanns. 2. Auflage. Mit 370 Abbildungen und vielen Zahlentafeln. 13,50; gebunden 15,40
Generatorgas. Grundlagen und gegenwärtiger Stand der technischen Brennstoffvergasung mit Berücksichtigung der Nebenerzeugnisse.	Von Dr.-Ing. J. Gwozdz. Mit 52 Abb. 7,20; gebunden 8,30
Tafeln der vierstelligen Umwertungszahlen für vollkommene Gase nebst Hilfstafeln. Zugestanden für den Betrieb meßtechnisch vorwiegender Betriebszustände.	Von Obering. A. Gohmann und P. König 4,50
Farbmethoden der Neuzeit. Von Professor M. Bottler.	11,—; gebunden 12,20
Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Von Prof. M. Bottler.	2,50, gebunden 3,30
Einführung in die Probierkunde. Zum Gebrauche beim Unterricht an Bergakademien, technischen Hochschulen, Berg- und Hütteneschulen und verwandten Anstalten.	Von Prof. C. Schiffner. 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. 5,40; gebunden 7,—

VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE (SAALE)

Kurze Analysenvorschriften zum Gebrauch in Metallhüttenlaboratorien. Zusammengestellt von Hüttenchemiker E. Pancke.	1,70; gebunden 3,20
Einführung in die Kalibindustrie. Von Dr. C. Hermann. Mit 25 Abbildungen.	5,70; gebunden 7,50
Tabellen zur Berechnung der Kaltanalysen. Von Dr. R. Ehrhardt.	Gebunden 3,20
Chemische Technologie der Tonwaren. Von Dr. A. Berger. Mit 16 Abbildungen.	2,—
Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- und Emaille- Industrie. Von Dr. H. Bollenbach.	4,—, gebunden 5,50
Die Kunstseide. Von Dr. F. Becker. 2. Auflage. Mit 142 Abbildungen.	Im Druck!
Die Parfümerieindustrie. Von Dr. A. Wagner. Mit zahlreichen Abbildungen.	Im Druck!
Kohlensäure und Pflanzen. Ein Beitrag zur Kohlenstoffdungung der Pflanzen und ein Versuch zu einer geophysischen Pflanzenphysiologie. Von Dr. E. Reinau.	6,—
Die Rohstoffe der graphischen Druckgewerbe. Von Dr. Prof. E. Valenta.	
Band I: Das Papier. 2. Auflage. Mit 120 Abbildungen.	8,60; gebunden 9,60
Band II: Fette, Harze, Ruß, schwarze Druckfarben usw. Mit 88 Abbildungen.	15,20; gebunden 17,—
Band III: Die bunten Druckfarben. Mit 48 Abbildungen.	9,70; gebunden 11,80
Ausführliches Handbuch der Photographie. Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder unter Mitwirkung hervorragender Fachleute. Ausführliches Verzeichnis auf Wunsch kostenlos.	
Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. Von Reg.-Rat Prof. E. Valenta. 2. Auflage.	
I. Teil: Anorganische Chemie.	8,—; gebunden 10,20
II. Teil: Organische Chemie.	9,50; gebunden 11,70
Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der staatl. Graphi- schen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 12.—13. Auflage.	6,50; gebunden 7,50
Lehrbuch der Chemigraphie. Von Prof. Dr. Broum. 2. Auflage. Mit 78 Abb. 7,80, geb. 9,40	
Technische Elektrochemie. Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Groß-Industrie, ihre Prinzipien und ihre Ausführung. Von Dr. Jean Billiter, Prof. an der Universi- tat Wien.	
I. Band: Elektrometallurgie wässriger Lösungen. Mit 117 Abbildungen und vielen Tabellen. 2. Auflage.	9,60, gebunden 10,70
II. Band: Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung. Mit 250 Abbil- dungen und 62 Tabellen. 2. Auflage.	15,60, gebunden 17,80
III. Band: Die Elektrolyse feuerflüssiger Schmelzen. Mit 62 Abbildungen und 27 Tabellen.	10,—, gebunden 11,—
IV. Band: Elektrische Öfen, Teil 1. Elektrochemische Prozesse mit Ausschluß der Metal- lurgischen.	
Die elektrischen Öfen. Erzeugung von Wärme aus elektrischer Energie und Bau elektrischer Öfen. Von Geh. Reg.-Rat Dr.-Ing. Dr. phil. W. Borchers, o. Professor und Vor- stand des Institutes für Metallhüttenwesen und Elektrometallurgie an der Technischen Hochschule zu Aachen. 3. Aufl. Mit 445 Abbildungen.	9,80, geb. 12,—
Übungsbeispiele über die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate. Zum Gebrauch im Laboratorium für Chemiker und Elektrochemiker. Von Dr. K. Elbs, o. Professor, Geh. Hofrat und Direktor des Laboratoriums für physikalische und organische Chemie an der Universität Gießen. Zweite Auflage. Mit 9 Abbildungen.	5,20
Die theoretischen und experimentellen Grundlagen des neuen Warmesatzes. Von Geh. Regierungs- rat Prof. Dr. W. Nernst, Direktor des Physik.-Chem. Institutes an der Universität Berlin. Zweite Auflage. Mit 21 Abbildungen und zahlreichen Tabellen.	12,—,
	gebunden 14,40

